

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE PÓS
DE U_3O_8 POR DILATOMETRIA

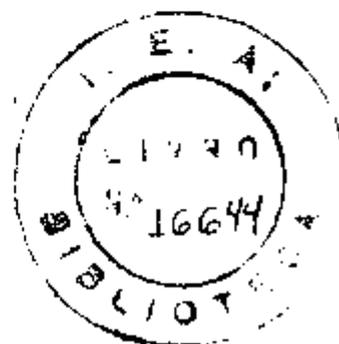
Mestor Fogaça Filho

NESTOR FOGAÇA FILHO

Sinterizing Studies of U_3O_8 Powders using Dilatometry

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE PÓS
DE U_3O_8 POR DILATOMETRIA

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção de título de "Mestre em Engenharia"



Orientador: Prof. Dr. Ivan Gilberto Sandoval Falleiros

São Paulo
1977

AGRADECIMENTOS

O autor é grato ao professor Dr. Ivan Gilberto Sandoval Falleiros, a quem se deve a orientação deste trabalho, pelo interesse e estímulo durante o seu desenvolvimento.

Ao professor Dr. Tharcisio Dany de Souza Santos, ao Dr. Heliton Notta Haydt e ao Eng^o Erberto Francisco Gentile, o autor agradece tanto pelo incentivo e apoio irrestrito para a realização deste trabalho, como pelas inúmeras sugestões e revisões do texto.

O autor agradece aos colegas Eng^{os} Francisco Ambrozio Filho e Ney Freitas de Quadros, pelo estímulo e ajuda prestada no decorrer das experiências e pelas sugestões e troca de idéias durante a redação do texto.

Aos Eng^{os} Clauer Trench de Freitas (Ph.D.), Artur de Moraes Teixeira da Silva, Eduardo Jorge Branco Vieira Barcelos e Marcelo Ereda Mourão, o autor é grato pelo auxílio e colaboração.

Ao Sr. Ronildo de Menezes, pelos desenhos que ilustram esta dissertação, o autor é agradecido.

Ao Sr. Alfredo de Moura Pereira e à Srta. Luzinete Pereira Barbosa, o autor agradece pela preparação das fotografias que compõem este trabalho.

À Srta. Ana Maria Contiero, o autor é grato pelo paciente trabalho de datilografia.

O autor agradece aos Srs. Domingos de Oliveira, Rubens Cima Pezzo, Vicente José Mazzeu da Silva, Luis Carlos Becker, Gilberto Fernandes e José Luiz Tenório da Silva, pelos serviços prestados e que muito contribuíram para o bom andamento deste trabalho.

Ao Superintendente do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, professor Dr. Rômulo Libeiro Pironi, por todas as facilidades proporcionadas para que a presente dissertação pudesse ser realizada, o autor é agradecido.

ABSTRACT

This work is a contribution to the study of the sintering of two powders of U_3O_8 , through dilatometry.

The introductory chapter explains the importance and the main forms of application of uranium oxides as nuclear fuels.

The following chapter presents a literature survey on the fundamental mechanisms of the sintering process. The sintering stages are defined and the three mechanisms of matter transport (plastic and viscous flow, diffusion and evaporation-condensation) are described. Comments on thermodynamics of sintering are also made and the kinetic equations are presented. At the end of this survey an analysis is made of the factors on which sintering is dependent.

In the description of the experiments a summary of the fabrication, preparation and characterization of the U_3O_8 powders is made. The dilatometric and microscopical techniques used are described. The two powders used were proved through calcination of ammonium diuranate (ADU) and ammonium uranyl tricarbonate (AUC), respectively. The powder characterization was made measuring apparent density, specific surface area, average particle diameter, grain morphology and O/U ratio. Specimens were produced by pressing. Sintering was performed inside an optical dilatometer, that registered photographically the axial linear shrinkage of the specimen as a function of temperature. Time was measured independently. Optical and electronic metallography (SEM) were made on the specimens.

The first group of experiments produced technological data, as density, sintering index, linear and volumetric shrinkage during the process, for the sintering of both powders heated at constant rate (89C/min). The second group of experiments studied the kinetics of sintering of both powders, expressed as the dependence linear shrinkage on time, at constant temperature. Some points of the evolution of the specimens microstructures were observed microscopically.

The sintering behaviour of each powder and the comparison between them are analysed through the experimental results. The main conclu

sions are: the densification of the specimens begins near 750 °C for both powders; density, sintering index, linear and volumetric shrinkage are functions of sintering time and temperature, linear shrinkage is approximately 1/3 of volumetric shrinkage up to 8% linear shrinkage; the observed kinetics suggests that the dominant mechanism in the first stage of sintering U_3O_8 (ADU) is boundary diffusion, having the boundary as matter source; AUC specimens have shown an initial rate of densification larger than the corresponding one for ADU; later, the densification rate for ADU is larger; densification rate grows exponentially with temperature. the metallographical analysis has shown pores mainly in the grain boundary for ADU and mainly in the bulk of the grain for AUC.

RESUMO

Este trabalho consiste numa contribuição ao estudo da sinterização de pós de U_3O_8 , de duas origens diferentes, empregando-se a técnica de dilatométrica.

Como introdução, aborda-se a importância e as principais formas de utilização dos óxidos de urânio como combustíveis nucleares.

No capítulo seguinte é apresentado, com base na literatura, um estudo sobre os mecanismos fundamentais do processo de sinterização. Assim, são definidos os estágios de sinterização e descritos os três mecanismos de transporte de matéria que podem atuar durante o processo: escoamento plástico e viscoso, difusão e evaporação-condensação. Incluem-se também comentários sobre os aspectos termodinâmicos envolvidos e a apresentação das equações da cinética do processo. Finalmente neste capítulo, é feita uma análise dos fatores que influem na sinterização.

No capítulo referente aos materiais e métodos utilizados faz-se uma descrição do processo de fabricação, preparação e caracterização dos pós de U_3O_8 e do processo de confecção dos corpos de prova, do ensaio de dilatométrica e do emprego de microscopia para análise das microestruturas. São utilizados dois tipos de pós de U_3O_8 , obtidos através da calcinação do diuranato de amônio (DUA) e do tricarbonato de amônio e urânio (ATCU). A caracterização desses pós consiste na análise granulométrica e determinação das densidades aparente, da área de superfície específica, do diâmetro médio de partícula, da morfologia dos grãos e da relação O/V . Os corpos de prova são obtidos por compactação em prensa manual. A sinterização é conduzida num dilatômetro ótico onde se obtém um registro fotográfico da retração linear axial do corpo de prova em função da temperatura. O tempo é medido independentemente. A análise metalográfica é feita empregando-se microscopia ótica e eletrônica de varredura.

A parte experimental do trabalho desenvolveu-se em duas etapas. A primeira foi feita com o objetivo de determinar, para ambos os pós de U_3O_8 utilizados, parâmetros tecnológicos como massa específica sinterizada, índice de sinterização e retração linear e volumétrica ocorrida durante o processo, em função da temperatura e tempo de sinterização, para uma veloci-

dade de aquecimento constante (8 °C/min). A segunda série de determinações foi conduzida com o objetivo de estudar, para ambos os pós de U_3O_8 , a cinética do processo, em termos de retração linear, em função do tempo de sinterização a temperatura constante. Foram obtidas, também, algumas micrografias que mostram a evolução da microestrutura, para ambos os pós, durante a sinterização.

Com os resultados obtidos pode-se analisar o comportamento de cada um e as diferenças existentes entre os pós de U_3O_8 , concluindo-se que a densificação dos corpos de prova inicia-se, em ambos os casos, a aproximadamente 750 °C, os valores dos parâmetros massa específica sinterizada, índice de sinterização, retração linear e retração volumétrica atingidos por um corpo de prova são uma função da temperatura e do tempo de sinterização, a retração linear de um corpo de prova é aproximadamente 1/3 da retração volumétrica até cerca de 8% de retração linear; a cinética observada sugere que o mecanismo predominante, no primeiro estágio de sinterização do U_3O_8 de DUA, é o de difusão pelo contorno tendo como fonte de matéria o próprio contorno de grão. Os corpos de prova de U_3O_8 de ATCU apresentaram uma taxa inicial de densificação maior do que a correspondente de U_3O_8 de DUA; nos estágios posteriores a velocidade de densificação é maior no caso de U_3O_8 de DUA; a taxa de densificação dos corpos de prova cresce exponencialmente com a temperatura e, por último, a análise das microestruturas revelou que, no caso do U_3O_8 de DUA, os poros aparecem distribuídos ao longo dos contornos de grão e, no caso do U_3O_8 de ATCU, quase toda a porosidade fica isolada no interior dos grãos.

INDICE GERAL

I. INTRODUÇÃO	1
1.1 - Emprego dos óxidos de urânio como combustível nuclear	1
1.2 - Formas principais de utilização dos óxidos de urânio	2
1.3 - Objetivos do trabalho	2
II. FENÔMENOS FUNDAMENTAIS DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO	4
2.1 - Estágios de sinterização	4
2.2 - Mecanismos de sinterização	5
2.2.1 - Escoamento plástico ou viscoso	6
2.2.2 - Difusão	8
2.2.3 - Evaporação - condensação	8
2.2.4 - Aspectos termodinâmicos do processo	9
2.2.5 - Equações da cinética do processo	13
2.3 - Fatores que influem no processo de sinterização	17
2.3.1 - Fatores relativos ao material	17
2.3.2 - Fatores relativos à partícula	18
2.3.3 - Fatores relativos ao processo	18
III. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 - Fabricação e preparação do pó	20
3.2 - Caracterização do pó	20
3.2.1 - Análise granulométrica	21
3.2.2 - Densidades aparentes	22
3.2.3 - Área de superfície específica	24
3.2.4 - Diâmetro médio de partícula	24
3.2.5 - Forma dos grãos	25
3.2.6 - Relação O/U	26
3.3 - Fabricação dos corpos de prova	26
3.4 - Ensaíos de dilatomètria	27
3.5 - Microscopia	31

IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	32
4.1 - Parâmetros tecnológicos	32
4.2 - Cinética de sinterização do U_3O_8	39
4.3 - Metalografia	52
V. DISCUSSÃO	53
5.1 - Análise dos parâmetros tecnológicos	53
5.2 - Cinética do processo	55
5.3 - Análise metalográfica	61
VI. CONCLUSÕES	62
ANEXO I	63
ANEXO II	65
REFERÊNCIAS	68

LISTA DE SÍMBOLOS

- η - coeficiente de viscosidade
 δ - distância interatômica
 γ - tensão superficial
 Ω - volume atômico ou molecular
 k - constante de Boltzmann
 \bar{D} - diâmetro médio dos grãos
 x - raio do disco de contacto entre duas partículas
 x_f - valor final de x quando é atingida a massa específica teórica (100%)
 a - raio da partícula
 ρ, ρ_1, ρ_2 - raios de curvatura do pescoço
 γ_s - energia livre de superfície
 γ_c - energia livre de contorno de grão
 K, K_1, K_2 e K_3 - diferenças de curvatura que conduzem à sinterização
 D_s - coeficiente de difusão superficial
 D_v - coeficiente de difusão pelo reticulado
 D_c - coeficiente de difusão pelo contorno de grão
 δ_s - espessura efetiva da superfície
 δ_c - espessura efetiva do contorno de grão
 P_v - pressão de vapor
 f - fração volumétrica de poros
 μ - módulo de cisalhamento
 b - vetor de Burges da discordância
 N - densidade de discordâncias
 c - velocidade da luz
 O - temperatura (C)
 T - temperatura absoluta (K)
 t - tempo

- m - massa do corpo de prova
 ϕ_v, ϕ_s - diâmetro do corpo de prova a verde (v), ou sinterizado (s)
 h_v, h_s - altura do corpo de prova a verde (v) ou sinterizado (s)
 V - volume do corpo de prova
 d_v, d_s - massa específica do corpo de prova a verde (v), ou sinterizado (s)
 d_t - massa específica teórica do material
 I_s - índice de sinterização
 ΔL - retração linear axial do corpo de prova durante a sinterização, lida na chapa fotográfica obtida no ensaio dilatométrico
 $\Delta L_0, \Delta L_1$ - valores de retração linear axial do corpo de prova durante o aquecimento (ΔL_0) e o patamar isotérmico (ΔL_1), extraídos da chapa fotográfica obtida por dilatometria.
 ΔL_c - valor da retração linear axial corrigida
 L_v, L_s - altura do corpo de prova a verde (v) e sinterizado (s) multiplicadas pela ampliação do aparelho (A).
 A - aumento (número de vezes que o aparelho amplia a variação da dimensão linear do corpo de prova)
 R_l, R_v - retração percentual linear (R_l) e volumétrica (R_v)
 n - relação entre a retração volumétrica e linear
 B, m - constantes da equação de retração linear percentual em função do tempo.
 V_s - velocidade de sinterização
 Q - energia de ativação aparente para sinterização
 K - constante dos gases
 C - constante da equação de velocidade

1.1 - Emprego dos óxidos de urânio como combustível nuclear

O interesse na produção e na comercialização dos óxidos de urânio surgiu após a segunda guerra mundial. Até 1940 esse tipo de óxido era utilizado somente como pigmento na indústria cerâmica, tendo consumo da ordem de 100 toneladas por ano⁽¹⁾. O consumo atual, sob a forma de U_3O_8 , é da ordem de 100.000 t/ano⁽²⁾.

Os esforços realizados no final da década de 1930 e no início da de 1940, no sentido de demonstrar experimentalmente a viabilidade da fissão nuclear controlada e da utilização da energia nuclear para fins pacíficos, despertaram o interesse pelos óxidos de urânio como combustível nuclear. O primeiro reator nuclear a entrar em operação foi construído por Enrico Fermi e colaboradores, na Universidade de Chicago, empregando quarenta toneladas de urânio metálico, UO_2 e U_3O_8 . Este reator, chamado inicialmente de "pilha atômica", utilizava grafita pura como elemento moderador e tornou-se crítico em 02 de dezembro de 1942 mantendo, pela primeira vez, uma reação nuclear em cadeia auto-sustentada^(1,3). Esse evento deu origem ao interesse pela produção de óxidos de urânio nuclearmente puros, ou seja, isentos de impurezas com altas secções de choque de absorção de neutrons, bem como no enriquecimento de urânio natural em seu isótopo U-235 para fabricação de combustíveis nucleares.

O urânio foi muito empregado sob a forma de metal "puro", no início do desenvolvimento da fabricação de elementos combustíveis para reatores nucleares. Posteriormente, devido a problemas de instabilidade dimensional sob radiação e corrosão e pelo fato de não suportar queimas acima de 500 MWd/t, passou-se a utilizá-lo sob a forma de ligas, tais como: U - Mo, U - Zr, U com pequenos teores de Al, Fe e C e ligas conhecidas como "Sicrals" - U ligado a baixos teores de Si, Cr e Al. Essas ligas suportam uma taxa de queima de até 5.000 MWd/t⁽⁴⁾. Atualmente a maior parte dos reatores de potência em operação no mundo e muitos reatores de pesquisa empregam o urânio sob a forma de óxido como combustível. Esses óxidos suportam, sem que lhes ocorram grandes danos, uma taxa de queima de várias dezenas de milhares de MWd/t⁽⁴⁾. O motivo da evolução, no sentido de se usar material cerâmico para fins nucleares, deveu-se a inúmeras vantagens apresentadas por es

Cap. 1

te, principalmente no que se refere ao comportamento sob radiação neutrônica (1,5,6). Dentre essas podem-se destacar as seguintes:

- a) boa estabilidade dimensional sob radiação de nêutrons,
- b) baixa secção de choque de captura de nêutrons térmicos,
- c) elevada resistência à corrosão e inércia química em água, CO_2 e outros meios a temperaturas elevadas,
- d) alto ponto de fusão e
- e) fabricação e reprocessamento relativamente fáceis.

1.2 - Formas principais de utilização dos óxidos de urânio

Modernamente os reatores nucleares são classificados em diversos grupos, de acordo com o fim a que se destinam. Os mais importantes são aqueles destinados à geração de energia elétrica, conhecidos pela denominação "Reatores de Potência"; além desses há os reatores de propulsão naval (principalmente os de submarinos), reatores para ensaios de materiais e aqueles utilizados na produção de radioisótopos para a medicina e indústria.

As formas mais comuns de utilização dos óxidos de urânio como combustível nesses reatores são (1,6,7,8,9)

- a) pastilhas sinterizadas, encapsuladas em tubos de alumínio, aço inoxidável ou zircaloy,
- b) dispersão em matriz metálica, constituindo o núcleo de um elemento combustível sob a forma de placa (cermet), e
- c) microesferas revestidas por camadas de carbono e carbonetos, empregadas como combustível em reatores de alta temperatura, refrigerados a gás.

1.3 - Objetivos do trabalho

Cada forma de aplicação dos reatores nucleares tem, por razões diversas, seu processo de fabricação dependente de uma tecnologia completa e ligada a um sistema de garantia da qualidade que elevam consideravelmente os custos de produção da indústria nuclear. As etapas de cada processo devem ser estudadas individualmente em detalhe, não só sob o ponto de vista de redução de custos, mas, sobretudo, sob o aspecto de segurança. Para que

Cap. 1

isto seja possível é necessário manter sob controle, praticamente todas as variáveis envolvidas nesses processos. Para os reatores que têm como elemento combustível conjuntos de varetas contendo pastilhas de óxido de urânio, a sinterização é uma das fases importantes do processo metalúrgico envolvido na sua preparação.

O presente trabalho, desenvolvido nos laboratórios do Centro de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, tem como objetivo estudar a influência de diversos fatores sobre a cinética de sinterização de pastilhas de U_3O_8 , semelhantes àquelas empregadas na fabricação dos elementos combustíveis para a unidade sub-crítica "SUBLIME", do Instituto Militar de Engenharia, do Rio de Janeiro⁽¹⁰⁾. Como esse tipo de elemento combustível é muito raramente empregado e não se encontram na literatura dados sobre a sinterização de U_3O_8 procurou-se, em uma primeira etapa, determinar os parâmetros tecnológicos do processo, observando-se inclusive a reprodutibilidade dos resultados, para o caso específico desse material. Assim, foi efetuada uma primeira série de experiências visando obter os valores de retração linear e volumétrica, massa específica sinterizada e índice de sinterização atingidos por um corpo de prova, em função das suas dimensões e massa específica iniciais, da temperatura e do tempo de sinterização, tendo como constantes a velocidade de aquecimento e a atmosfera do forno. Posteriormente, em uma segunda etapa, o trabalho foi conduzido com o objetivo de fornecer resultados sob o ponto de vista cinético. Assim, foram realizadas experiências no sentido de se determinar a taxa de densificação em função da temperatura e os mecanismos de transporte de matéria que atuam durante o processo de sinterização. Para que o estudo proposto ficasse mais completo foram utilizados, em ambas as etapas do trabalho, dois tipos de pós de U_3O_8 , com características diferentes, para a confecção dos corpos de prova.

CAPITULO II - FENÔMENOS FUNDAMENTAIS DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

2.1 - Estágios de sinterização

Segundo Kuczynski⁽¹¹⁾, sinterização é o processo pelo qual uma massa de pó compactado tem sua coesão aumentada devido à aplicação de calor ou de calor e pressão. Para essa massa de pó compactado, densificação, diminuição da resistência elétrica, ou aumento da resistência mecânica seriam sinais de que a sinterização está ocorrendo. Kuczynski sugere ainda que o processo deve ser dividido em dois estágios. O primeiro é caracterizado por um rápido aumento da condutibilidade elétrica e da resistência mecânica, com uma pequena densificação (cerca de 5%). O segundo estágio apresenta o crescimento dos "pescoços" entre as partículas adjacentes e formação de poros i solados, cuja retração vai levar à densificação.

Atualmente a maioria dos autores^(12,13,14,15,16) considera que o processo de sinterização é constituído por três estágios sequenciais, separados segundo a forma geométrica característica assumida pela porosidade. O estágio inicial é aquele durante o qual a área de contacto entre as partículas de pó aumenta de zero até cerca de 20% da área máxima da secção transversal da partícula. Esse crescimento do pescoço é acompanhado de uma retração linear do corpo de prova até 5%. Durante este estágio não ocorre migração do contorno de grão formado entre as partículas, pois, isto conduziria a um aumento de sua área, e consequentemente, da energia livre de superfície do sistema. Após o crescimento do "pescoço", essa inibição à movimentação do contorno desaparece e o crescimento de grão se torna possível. É o que ocorre a partir do segundo estágio, quando o "pescoço" já está suficientemente crescido e os poros tem a forma aproximadamente cilíndrica (secção transversal circular) e constituem uma extensa rede de canais interligados. Durante este estágio o corpo de prova sofre uma retração volumétrica de até 30%. No estágio final, a microestrutura característica é aquela na qual os poros são aproximadamente esféricos e se encontram isolados nos vértices ou no interior dos grãos. Durante este último estágio, a densificação é muito lenta e ocorre muito frequentemente o crescimento descontínuo de grãos, semelhante ao fenómeno de recristalização secundária. Quando isto acontece a maioria dos poros fica isolada no interior dos grãos e a densificação praticamente cessa.

Ashby⁽¹⁶⁾ considera, ainda, a existência de um estágio anterior (estágio zero) aos três descritos, que corresponde à formação instantânea do "pescoço" (ou adesão) provocada por forças interatômicas, quando do contacto entre as partículas.

Na prática, para um aglomerado de pó, não há uma separação nítida entre esses estágios. Todas essas considerações, entretanto, são feitas no sentido de separar os fenômenos com o objetivo de construir modelos matemáticos, numa tentativa de explicar e prever os fatos experimentais e os mecanismos envolvidos no processo de sinterização.

2.2 - Mecanismos

Duas partículas que estão em contacto mútuo formam um sistema que não está em equilíbrio termodinâmico, porque a sua energia livre de superfície não é mínima. Se essas partículas forem mantidas juntas por um determinado período de tempo, haverá ligação entre elas a fim de diminuir a área da superfície total, dependendo da temperatura a cinética do processo. A ligação entre as partículas ocorrerá mesmo que a temperatura do sistema esteja a baixo do ponto de fusão do material em questão. Para um aglomerado de partículas, portanto, a diminuição da área de superfície total através do crescimento das partículas e da eliminação de porosidade conduz a uma redução da energia livre do sistema. Os processos atômicos que levam à diminuição da área superficial são provocados pelas diferenças de curvaturas de superfícies, que conduzem a potenciais químicos diferentes para cada ponto do aglomerado. Esses gradientes de potencial químico provocam, a temperaturas elevadas, a movimentação atômica responsável pelos diferentes mecanismos de sinterização (17,18,19)

O estudo dos mecanismos de sinterização desenvolveu-se a partir de 1945, com o primeiro modelo apresentado por Frenkel, que atribuiu a sinterização a um fluxo viscoso de material, causado pela difusão de lacunas pelo reticulado cristalino⁽²⁰⁾. O transporte de matéria durante a sinterização se dá através de três mecanismos principais (12,17,18,21,22)

- Escoamento viscoso ou plástico
- Difusão (pelo reticulado, superficial ou por contorno)
- Evaporação - Condensação

Todos esses mecanismos contribuem simultaneamente para o crescimento do "pescoço". Nem todos, entretanto, conduzem à densificação, ou seja, à retração volumétrica do sólido durante a sinterização.

A seguir serão analisados pormenorizadamente cada um dos mecanismos de sinterização citados:

2.2.1 - Escoamento viscoso ou plástico

a) Escoamento viscoso

Segundo Frenkel⁽²⁰⁾, "o fluxo viscoso em sólidos amorfos ocorre por um mecanismo de difusão através da movimentação de um número relativamente pequeno de "vazios", principalmente na direção da tensão de cisalhamento aplicada". Num sólido cristalino esses vazios seriam os defeitos pontuais do reticulado denominados "lacunas" e, como no caso dos sólidos amorfos, a difusão dessas conduziria o sólido cristalino a apresentar um comportamento viscoso, sob a influência de tensão aplicada e temperatura. O gradiente de velocidades, no caso de escoamento viscoso, é proporcional à tensão de cisalhamento aplicada e Frenkel⁽²⁰⁾ propôs que "o inverso do coeficiente de viscosidade (η) deve, em ambos os casos, estar ligado ao coeficiente de difusão (D_v) através da relação":

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D_v \delta}{k T}$$

onde:

δ é a distância interatômica

k é a constante de Boltzmann

T é a temperatura absoluta

Ainda de acordo com Frenkel⁽²⁰⁾, "este tipo de fluxo viscoso num sólido cristalino é completamente diferente do escoamento plástico, que é uma propriedade específica dos cristais, não ocorre em substâncias amorfas e é devido ao escorregamento de planos atômicos em direções cristalográficas preferenciais". Ressalte-se ainda que para Frenkel⁽²⁰⁾ o escoamento plástico era um processo atômico, enquanto que a difusão de lacunas era um processo essencialmente dependente da temperatura.

Todos esses mecanismos contribuem simultaneamente para o crescimento do "pescoço". Nem todos, entretanto, conduzem à densificação, ou seja, à retração volumétrica do sólido durante a sinterização.

A seguir serão analisados pormenorizadamente cada um dos mecanismos de sinterização citados:

2.2.1 - Escoamento viscoso ou plástico

a) Escoamento viscoso

Segundo Frenkel⁽²⁰⁾, "o fluxo viscoso em sólidos amorfos ocorre por um mecanismo de difusão através da movimentação de um número relativamente pequeno de "vazios", principalmente na direção da tensão de cisalhamento aplicada". Num sólido cristalino esses vazios seriam os defeitos pontuais do reticulado denominados "lacunas" e, como no caso dos sólidos amorfos, a difusão dessas conduziria o sólido cristalino a apresentar um comportamento viscoso, sob a influência de tensão aplicada e temperatura. O gradiente de velocidades, no caso de escoamento viscoso, é proporcional à tensão de cisalhamento aplicada e Frenkel⁽²⁰⁾ propôs que "o inverso do coeficiente de viscosidade (η) deve, em ambos os casos, estar ligado ao coeficiente de difusão (D_v) através da relação":

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D_v \delta}{k T}$$

onde:

δ é a distância interatômica

k é a constante de Boltzmann

T é a temperatura absoluta

Ainda de acordo com Frenkel⁽²⁰⁾, "este tipo de fluxo viscoso num sólido cristalino é completamente diferente do escoamento plástico, que é uma propriedade específica dos cristais, não ocorre em substâncias amorfas e é devido ao escorregamento de planos atômicos em direções cristalográficas preferenciais". Ressalte-se ainda que para Frenkel⁽²⁰⁾ o escoamento plástico era um processo atômico, enquanto que a difusão de lacunas era um processo essencialmente dependente da temperatura.

Frenkel deduziu também uma equação que correlaciona o crescimento da interface entre dois cristais esféricos ou entre um cristal esférico e um outro em forma de placa (Fig. 1), com o tempo (t) a uma temperatura constante, admitindo que $x/a < 0,3$ no período de tempo (t) e que o raio da partícula não se alterava consideravelmente nesse mesmo período:

$$x^2 = \frac{3}{2} \frac{a \gamma}{n} t$$

onde:

x = raio do pescoço (circular por hipótese)

a = raio da partícula

γ = tensão superficial

Nem Frenkel nem seus seguidores conseguiram uma comprovação experimental convincente desse modelo, para o caso de sólidos cristalinos. Os melhores resultados foram obtidos para os ensaios com corpos de prova de vidro.

b) Escoamento plástico

No final da década de 40, Nabarro⁽²³⁾ e Herring⁽²⁴⁾ formulavam, independentemente, uma teoria para explicar o comportamento "viscoso" em materiais policristalinos a temperaturas elevadas. De acordo com essa teoria, num sólido policristalino sujeito a tensões, há um fluxo de lacunas a partir de contornos de grão sob tensão normal de tração para contornos de grão sob compressão (Fig. 2).

Nabarro⁽²³⁾ e Herring⁽²⁴⁾ sugeriram que qualquer cristal pode alterar sua forma através deste mecanismo, de maneira a escoar no sentido da tensão de cisalhamento aplicada. Esse escoamento pode ser macroscopicamente descrito como uma viscosidade proporcional ao quadrado do diâmetro médio (\bar{D}) dos grãos⁽²⁵⁾:

$$\eta = \frac{k T (\bar{D})^2}{D_v \Omega}$$

onde Ω é o volume atômico ou molecular

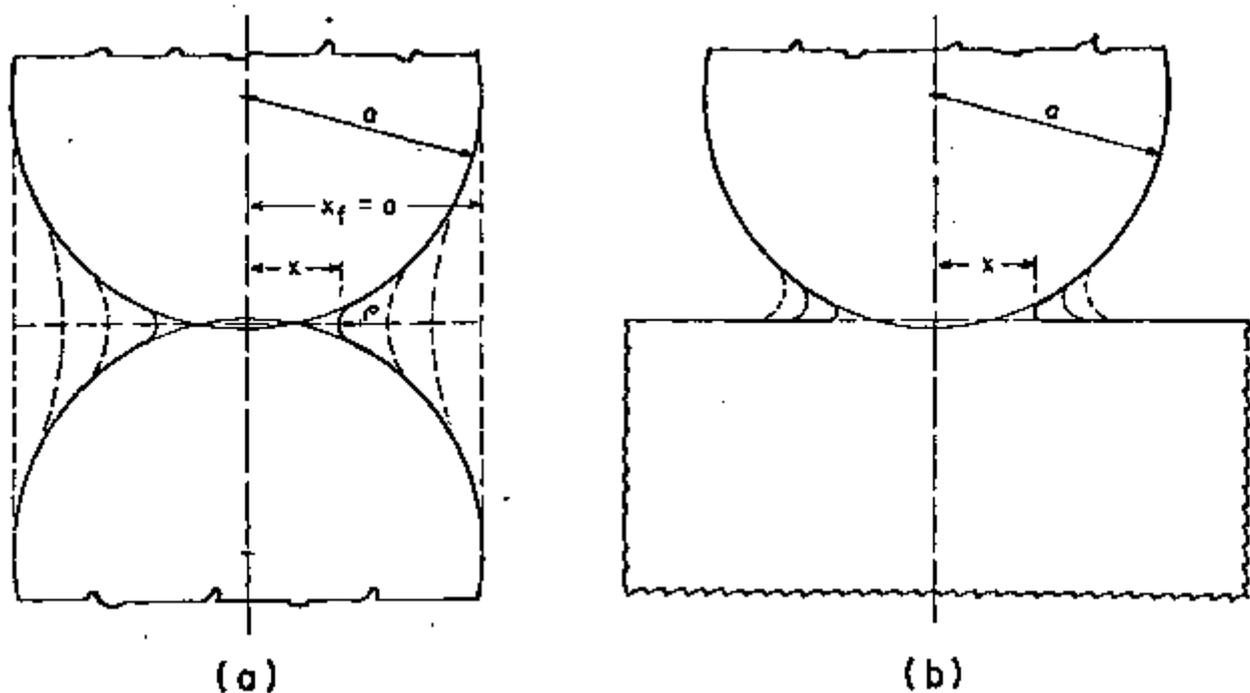


Fig. 1 - Modelo de sinterização entre: (a) dois cristais sob a forma de esferas; (b) um cristal esférico e um outro sob a forma de placa.

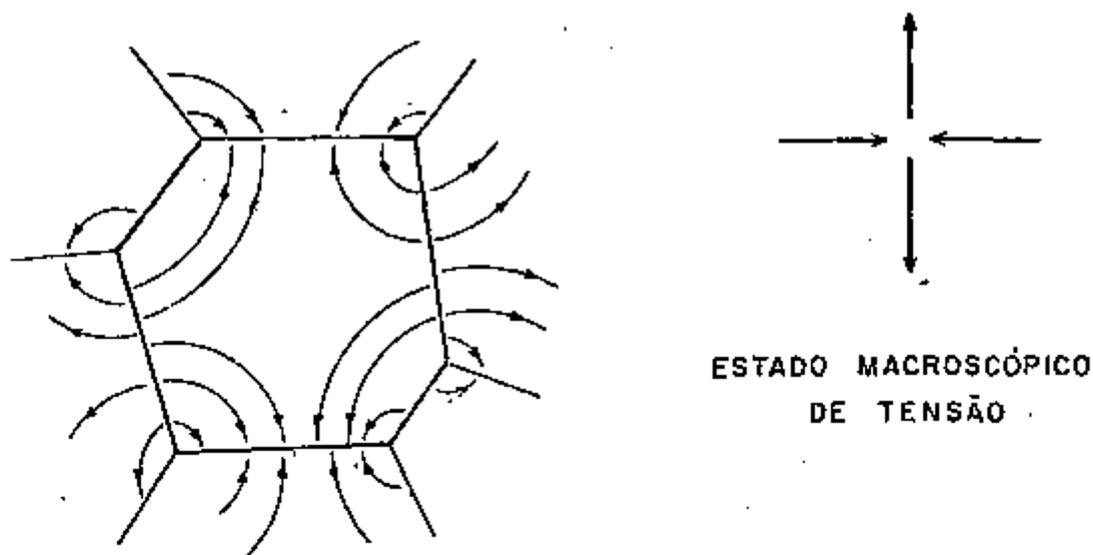


Fig. 2 - Fluxo de difusão em um material policristalino submetido a uma tensão externa macroscópica, de acordo com o modelo de Nabarro(23) - Herring(24).

A operação desse mecanismo, em sinterização, foi demonstrada experimentalmente por Alexander e Balluffi⁽²⁶⁾.

Este mecanismo foi proposto como sendo o predominante no caso de fluência a temperaturas elevadas e tensões muito baixas (fluência controlada por difusão). A atuação deste mecanismo também teve, neste caso, comprovação prática.

O escoamento plástico a temperaturas elevadas e tensões muito baixas pode, também, ser controlado por movimentação de discordâncias, principalmente ascensão. Leneil⁽²⁷⁾ realizou uma série de experiências para mostrar que esse mecanismo pode contribuir para o transporte de matéria durante a sinterização. Wilson e Shewmon⁽²⁸⁾, entretanto, chegaram à conclusão que, na ausência de uma tensão externa aplicada, esse mecanismo não conduz à sinterização do material, ou seja, não ocorre escoamento plástico por ascensão de discordâncias no material, quando se tem somente o campo de tensões induzido pelas tensões de superfície.

2.2.2 - Difusão

A sinterização pode ser um processo controlado por difusão. Como já foi citado, num aglomerado de partículas, o raio de curvatura de superfície varia de ponto para ponto e conseqüentemente, o potencial químico dos átomos (ou íons) também será diferente a cada ponto. A temperaturas elevadas esses gradientes de potencial químico dão origem à movimentação atômica (ou iônica), a partir de regiões de maior potencial químico (p. exemplo: superfície da partícula, ou contorno de grão) para as regiões de menor potencial químico (pescoço), conduzindo à sinterização do aglomerado. Essa movimentação atômica (ou iônica) pode se dar, por exemplo, através da difusão. Neste caso, há um contra-fluxo de lacunas que caminham em sentido oposto ao movimento dos átomos (ou íons). A difusão pode se dar através de três maneiras diferentes: pelo reticulado cristalino, pela superfície da partícula e pelo contorno de grão entre dois cristais. Todos esses mecanismos de difusão conduzem ao crescimento do pescoço. Entretanto, somente a difusão pelo reticulado (as vezes) e a difusão pelo contorno de grão (sempre) podem levar à densificação do aglomerado de partículas.

2.2.3 - Evaporação - condensação

Esse mecanismo consiste no transporte de matéria por evaporação. no modelo da Fig. 1, a partir da superfície convexa próxima do pescoço, para posterior condensação sobre a superfície concava do mesmo, provocada pela diferença de pressão de vapor entre essas superfícies, dada pela equação de Gibbs - Thomson. Esse mecanismo não contribui para a densificação, mas, somente para o crescimento do pescoço.

2.2.4 - Aspectos termodinâmicos do processo

O potencial químico para a migração de átomos, envolvida na sinterização entre partículas não submetidas à ação de qualquer tipo de pressão ou tensão, é determinada pela diferença em curvaturas de superfícies entre fontes e sorvedouros de matéria. Esse potencial varia para os diversos mecanismos de transporte de matéria e para cada mecanismo ele depende da configuração e geometria das partículas em sinterização.

Considerando-se somente os mecanismos de transporte por difusão e evaporação-condensação e adotando-se o modelo de partículas esféricas em contacto da Fig. 3, a tabela I apresenta todos os caminhos possíveis para o transporte de matéria através desses mecanismos. A diferença de curvatura envolvida em cada caso será analisada a seguir.

Considerando-se o modelo simplificado da Fig. 1, verifica-se que a diferença de curvatura para difusão a partir da superfície, ou seja, mecanismos 1, 2 e 3, é dada por:

$$K = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{x} + \frac{2}{a} \quad (2.1)$$

onde, por razões puramente geométricas, tem-se que $\rho^2 = x^2/2(a-x)$. Deve-se supor que K tende para zero quando x tende para a , pois o gradiente de potencial químico decresce a medida que a diferença de curvatura diminui. Portanto, tem-se a expressão (2.1) modificada para:

$$K_1 = \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{x} + \frac{2}{a} \right) \left(1 - \frac{x}{a} \right) \quad (2.2)$$

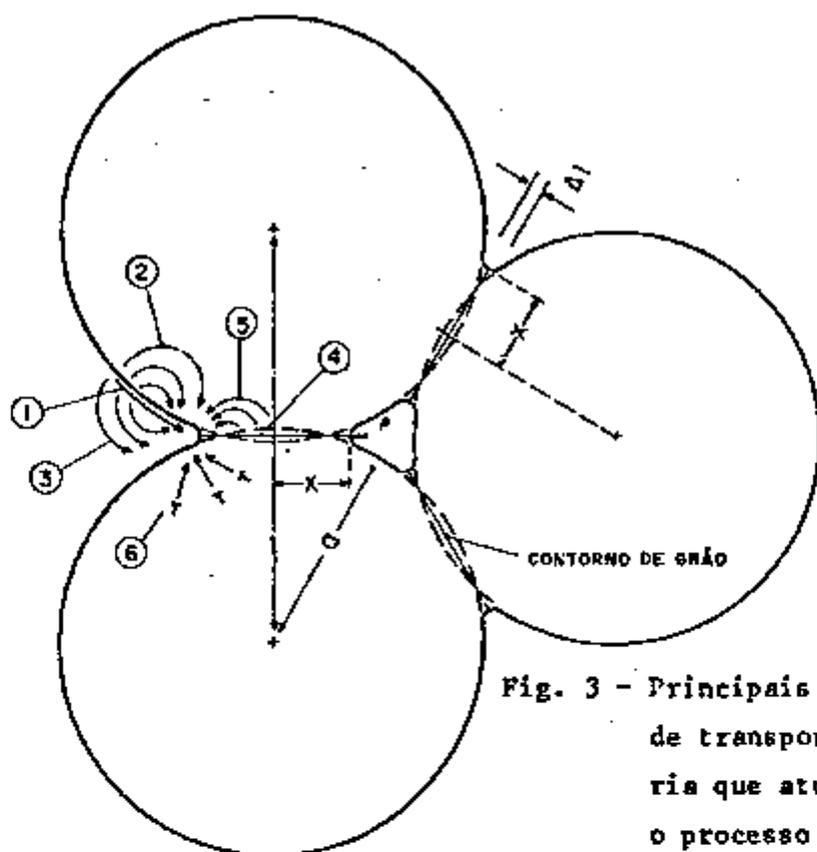


Fig. 3 - Principais mecanismos de transporte de matéria que atuam durante o processo de sinterização (16).

TABELA - I

Mecanismos de transporte de matéria que contribuem para o crescimento do pescoço durante a sinterização, segundo o modelo da Fig. 3

Mecanismo (nº)	Transporte de matéria por	Fonte de Matéria	Sorvedouro de Matéria
1	difusão superficial	superfície	pescoço
2	difusão pelo reticulado	superfície	pescoço
3	vaporização-condensação	superfície	pescoço
4	difusão pelo contorno	contorno de grão	pescoço
5	difusão pelo reticulado	contorno de grão	pescoço
6	difusão pelo reticulado	discordâncias	pescoço

Para difusão a partir do contorno de grão (mecanismos 4 e 5) ou de discordâncias próximas do contorno (mecanismo 6) a diferença de curvatura é dada por:

$$K_2 = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{x}$$

para $a \gg x \gg \rho$ tem-se que $K_1 \approx K_2$ e somente quando x se aproxima de a é que $K_1 \neq K_2$.

Segundo Ashby⁽¹⁶⁾, numa primeira aproximação, pode-se considerar que o potencial químico de todos os mecanismos que operam durante a sinterização, para o modelo de partículas esféricas em contacto mútuo ou de esferas em contacto com uma placa (Fig. 1), é dada pela diferença de curvatura K_1 (equação 2.2). A variação de K_1 com x/a é mostrada na Fig. 4(a).

Um problema de maior interesse prático para o presente trabalho, é o cálculo do potencial químico envolvido na sinterização de um agregado de partículas esféricas, cujo modelo é definido pelo esquema da Fig. 5. Essa figura mostra a forma dos poros nos estágios I, II e III de sinterização.

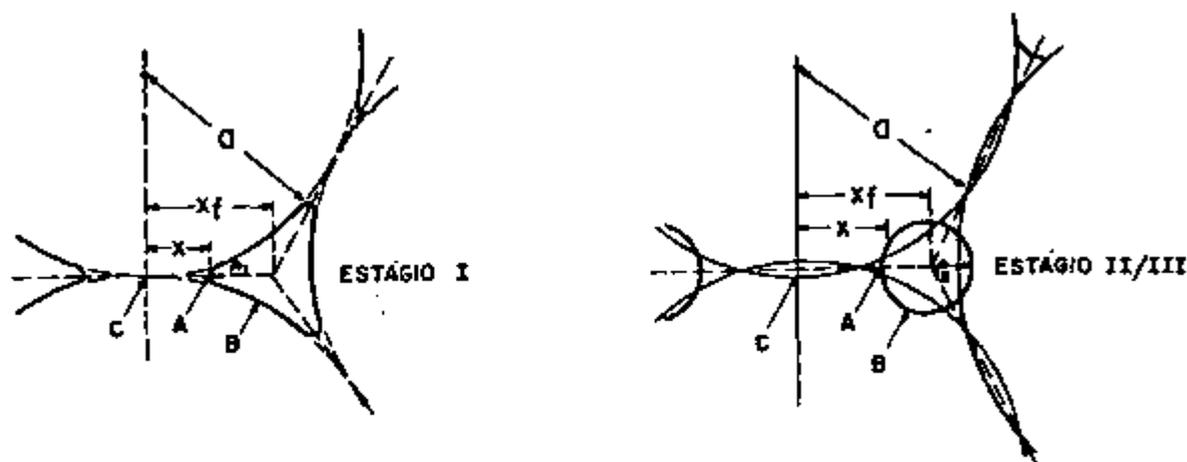


Fig. 5 - Geometria dos poros entre partículas, nos estágios I, II e III de sinterização⁽¹⁶⁾.

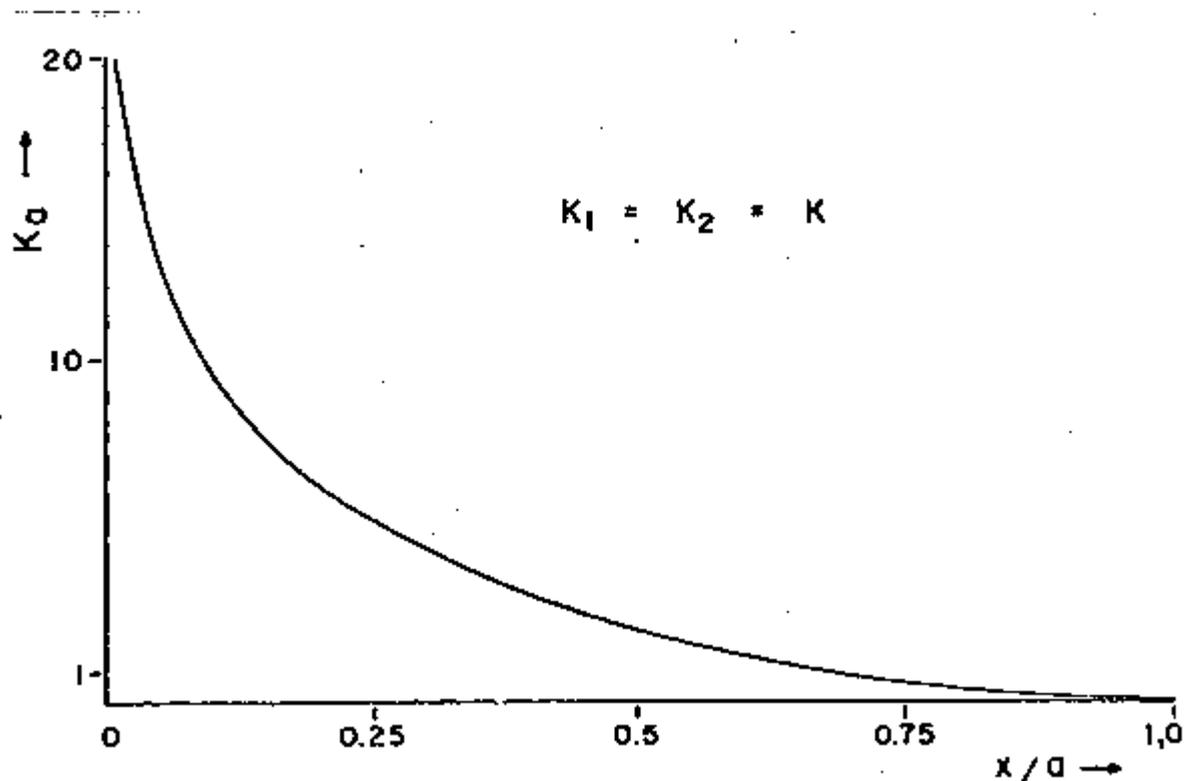


Fig. 4 (a) - Diferenças de curvatura que conduzem a sinterização de duas partículas esféricas em contacto ou, uma es férica em contacto com uma placa(16).

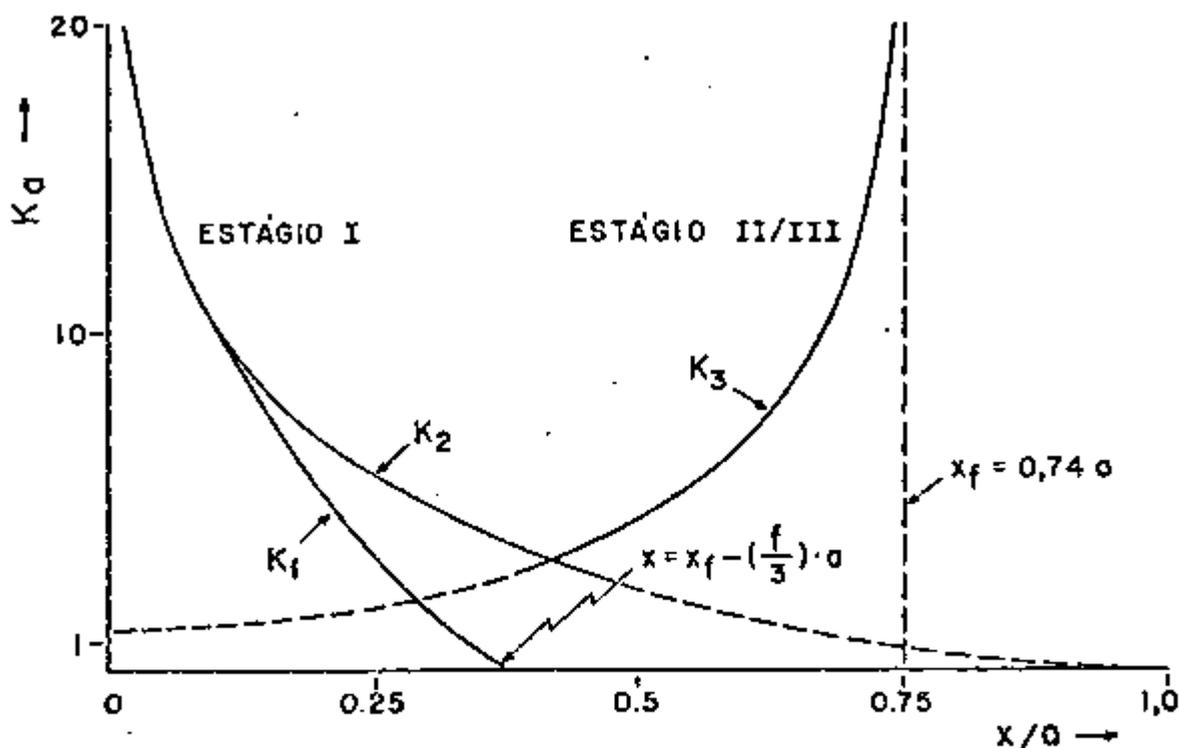


Fig. 4 (b) - Diferenças de curvatura que conduzem a sinterização de um agregado de esferas em contacto(16).

Supondo-se em operação, na Fig. 5, os mecanismos 1, 2 e 3 da tabela 1, que levam ao transporte de matéria de uma região do poro para outra, o potencial químico é dado pela diferença de curvaturas entre os pontos A e B, ou seja:

$$K = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{x} + \frac{2}{a} \quad (2.3)$$

Convenção: A curvatura é negativa quando seu centro de curvatura está dentro do material; e positiva quando está no poro.

Essa diferença de curvatura, entretanto, deve tender a zero quando os poros se tornam cilíndricos ou esféricos (estágios 2 e 3, respectivamente). Se a densidade inicial do agregado de partículas é d_v e a densidade teórica do material d_t , então, a fração volumétrica de poros é dada por:

$$f = \frac{d_t - d_v}{d_t}$$

Se cada poro sinterizar até se tornar esférico e sabendo-se que existem, em média, 3 (três) poros por partícula, então, cada poro esférico tem um raio de $(f/3)^{1/3} a$.

Pode-se impor que $K = 0$ quando:

$$x_f - x = (f/3)^{1/3} a$$

onde x_f é o valor final de x quando é atingida a densidade teórica (100%) do material.

Introduzindo-se este fator na equação (2.3) tem-se:

$$K_1 = \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} + \frac{2}{a} \right) \left(1 - \frac{x}{x_f - (f/3)^{1/3} a} \right) \quad (2.4)$$

com.

$$K_1 > 0$$

$$\rho_1 = \frac{x^2}{2(a-x)}$$

O potencial químico para a operação de mecanismos que transportam matéria do contorno de grão para o pescoço (mecanismos 4 e 5) é dado pela diferença de curvatura entre os pontos A e C da Fig. 5. Esta diferença de curvatura não se anula quando o poro se torna cilíndrico ou esférico. Para o estágio I ela é igual a:

$$K_2 = \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} \quad (2.5)$$

onde:

$$\rho_1 = x^2/2(a - x)$$

Quando os poros se tornam cilíndricos ou esféricos (estágios II e III respectivamente) o valor de K é modificado para:

$$K_3 = \frac{1}{\rho_2} \quad (2.6)$$

onde:

$$\rho_2 = x_f - x$$

Deve-se ressaltar que para um aglomerado de partículas esféricas o valor final de x é considerado como sendo $x_f = 0,74 a$.

A Fig. 4(b) mostra esquematicamente as diferenças de curvaturas que dão origem ao fluxo de matéria pelo interior das partículas, durante os diversos estágios de sinterização. Observa-se que:

- os mecanismos 1, 2 e 3 têm possibilidade de operar, praticamente, só nos estágios iniciais (I e II) de sinterização.
- K_1 difere de K_2 a medida que x tende para a
- para $x = 0,4$, começam os estágios II e III, pois K_1 e K_2 tendem para zero.

A análise do estágio zero de sinterização fornece uma boa contribuição ao entendimento de como ocorre a mudança do equilíbrio termodinâmico

do sistema. Como já foi citado, o estágio zero corresponde ao estágio de formação do pescoço, quando duas partículas são colocadas em contacto mútuo. Elas se deformam elasticamente formando o pescoço, cujo limite superior para o raio \bar{r} , segundo Ashby⁽¹⁶⁾.

$$x = \left(\frac{\gamma_{ef}}{a \mu} \right)^{1/3} a \quad (2.7)$$

onde μ é o módulo de cisalhamento e γ_{ef} é uma energia livre efetiva de superfície, ou seja, a variação de energia livre quando se juntam duas superfícies livres para formar um contorno de grão.

γ_{ef} é dado por:

$$\gamma_{ef} = 2 \gamma_s - \gamma_c$$

sendo:

γ_s a energia livre de superfície e

γ_c a energia livre do contorno de grão

Estas forças contribuem para a resistência "a verde" do compactado.

2.2.5 - Equações cinéticas do processo

Supondo-se que a adesão (estágio zero) é seguida do crescimento do pescoço através de processo controlado por difusão, tem-se um fluxo de matéria para a região do pescoço, proveniente de todas as partes do sistema onde o potencial químico dos átomos é maior. A velocidade de crescimento é determinada pelo fluxo total de matéria que aflui para aquela região. Esse problema foi tratado na literatura por diversos autores^(13,15,17,22,28,29) e as equações por eles obtidas serão apresentadas em seguida. Todas essas equações têm por hipótese o estado de quase-equilíbrio, ou seja, os gradientes de concentração alcançam valores estacionários num tempo menor do que aqueles exigidos para mudança de geometria da partícula e do pescoço; as concentrações nas fontes e sorvedouros são as de equilíbrio e admitem, também, algumas hipóteses simplificadoras sobre a geometria de difusão e os valores dos gradientes de potencial químico.

Estágio I

A maioria dos autores^(13,15,17,22,28,29) emprega, para o estágio I, a expressão:

$$\dot{V} = 2 \pi r \rho_1 \dot{x} \quad (2.8)$$

onde:

\dot{V} é o fluxo volumétrico na região do pescoço

\dot{x} é a taxa de crescimento desse pescoço, durante o primeiro estágio de sinterização

Para o mecanismo nº 1 da Tabela I, a velocidade de crescimento do pescoço é, segundo Kuczynski⁽¹⁷⁾ e Wilson e Shewmon⁽²⁸⁾, dada por:

$$\dot{x} = 2 D_s \delta_s F K_1^3 \quad (2.9)$$

onde:

D_s é o coeficiente de difusão superficial

δ_s a espessura efetiva da superfície

F é dado por:

$$F = \frac{Y_s \Omega}{k T}$$

A contribuição dada pelo mecanismo nº 2 (difusão de material da superfície para o pescoço através do reticulado) é fornecida pela equação obtida por Kuczynski⁽¹⁷⁾ e Wilson e Shewmon⁽²⁸⁾.

$$\dot{x}_2 = 2 D_v F K_1^2 \quad (2.10)$$

onde:

D_v é o coeficiente de difusão através do reticulado

Para o mecanismo de transporte por vaporização-condensação, tendo como fonte de matéria a superfície (mecanismo nº 3), a taxa de crescimento do pescoço é dada pela expressão:

$$\dot{x}_3 = P_v F \left(\frac{\Omega}{2 \pi d_c k T} \right)^{1/2} K_1 \quad (2.11)$$

com origem no trabalho de Kingery e Berg⁽²²⁾.

Essa expressão, onde P_v é a pressão de vapor do material à temperatura T , mostra claramente que, se a sinterização for conduzida sob vácuo, pode haver uma variação sensível na taxa de crescimento do pescoço, ou seja, na cinética do processo.

O problema de difusão através do contorno, tendo como fonte de matéria o próprio contorno de grão (mecanismo nº 4), foi resolvido por Johnson⁽²⁹⁾ e o resultado obtido por ele foi:

$$\dot{x}_4 = \frac{4 D_c \delta_c F K_2^2}{x} \quad (2.12)$$

onde:

D_c é o coeficiente de difusão pelo contorno de grão

δ_c é a espessura desse contorno

Para a difusão pelo reticulado tendo o contorno de grão como fonte de matéria (mecanismo nº 5), uma abordagem efetuada por Wilson e Shewmon⁽²⁸⁾ levou ao seguinte resultado:

$$\dot{x}_5 = 4 \Pi_v F K_2^2 \quad (2.13)$$

O trabalho de Eadie, Wilkinson e Weatherley⁽¹³⁾, contudo, indica que os resultados obtidos através dessa equação estão ligeiramente acima da real contribuição desse mecanismo para o crescimento do pescoço.

Os dois últimos mecanismos apresentados (4 e 5) provocam, além

do crescimento do pescoço, uma aproximação entre os centros das partículas, ou seja, conduzem à densificação do material durante a sinterização.

A contribuição do mecanismo nº 6 (difusão pelo reticulado a partir de discordâncias) está ligada diretamente à ascensão de discordância, que envolve transporte de matéria. Ashby⁽¹⁶⁾ deduziu uma expressão, considerando a contribuição dada pela ascensão de segmentos de discordâncias na região do pescoço, para o escoamento plástico durante o estágio transiente de fluência. A equação obtida foi:

$$\dot{x}_6 = \frac{4}{9} K_2 N x^2 D_v F \left(K_2 - \frac{3}{2} \frac{\mu x}{\gamma_s a} \right) \quad (2.14)$$

Essa é a maneira mais importante pela qual a movimentação de discordâncias pode contribuir para a sinterização de um corpo de prova não submetido a qualquer tipo de tensão externa. Entretanto, mesmo para valores elevados de densidade de discordâncias ($N = 10^{12} \text{ cm/cm}^3$) a participação desse mecanismo é desprezível. A ascensão de discordâncias pode contudo, contribuir intensamente para o processo de sinterização se houver tensões externas aplicadas ao corpo de prova⁽¹⁶⁾.

Para os seis mecanismos independentes, anteriormente descritos, a velocidade de crescimento do pescoço durante o 1º estágio de sinterização é dada pela soma das contribuições de cada um:

$$\dot{x}_I = \sum_{i=1}^6 \dot{x}_i \quad (2.15)$$

Estágios II e III

Com o crescimento do pescoço, a diferença de curvatura que promove a maioria dos mecanismos anteriormente descritos, diminui progressivamente. Isto ocorre de tal maneira que para os estágios II e III somente dois mecanismos são importantes: difusão através do contorno de grão e pelo reticulado tendo, em ambos os casos, o próprio contorno como fonte de matéria (mecanismos 4 e 5 respectivamente). As equações obtidas, neste caso, foram⁽¹⁶⁾:

- mecanismo nº 4

$$\dot{x}_7 = \frac{1}{16} D_c \delta_c F K_3^3 \frac{1}{\ln \left(\frac{x_f K_3}{2} \right) - \frac{3}{4}} \quad (2.16)$$

- mecanismo nº 5

$$\dot{x}_8 = \frac{1}{16} \times D_v F K_3^3 \frac{1}{\ln \left(\frac{x_f K_3}{2} \right) - \frac{3}{4}} \quad (2.17)$$

A velocidade de sinterização para os estágios II e III é dada por:

$$(\dot{x})_{II,III} = \dot{x}_7 + \dot{x}_8$$

2.3 - Fatores que influem no processo de sinterização

Sabe-se, que há uma série de parâmetros físicos e químicos que interferem no resultado de uma sinterização e neste trabalho, procurou-se identificar, principalmente, aqueles que influem direta ou indiretamente na cinética do processo. De acordo com a literatura^(12,30), esses fatores podem ser reunidos em três grupos principais que são: relativos ao material, à partícula e ao processo.

Analisando-se individualmente esses fatores pode se avaliar a influência e importância de cada um no resultado da sinterização.

2.3.1 - Fatores relativos ao material

São as propriedades intrínsecas do material, tais como: coeficientes de difusão, que definem os caminhos preferenciais e as velocidades de transporte de matéria no interior do sólido cristalino; coeficiente de viscosidade, que é importante no caso de predomínio do mecanismo de escoamento viscoso; energia livre de superfície, que dá o potencial termodinâmico para o processo; desvio da composição estequiométrica, que interfere na cinética de difusão, mobilidade do contorno de grão, que é importante na fase de cresci-

mento de grão; e reatividade química do material, que está ligada ao desvio da composição estequiométrica.

2.3.2 - Fatores relativos à partícula

Os principais fatores, neste caso, são: tamanho médio de partícula e distribuição granulométrica, que são importantes tanto para o processo de compactação como o de sinterização; a forma e o estado da superfície. Esses fatores em conjunto determinam, em última análise, a quantidade de energia disponível ou potencial termodinâmico para a sinterização.

2.3.3 - Fatores relativos ao processo

Neste item, além do processo de sinterização devem ser considerados alguns aspectos ligados aos processos de preparação do pó e de compactação. O processo utilizado para a preparação do pó influi diretamente nos fatores forma, tamanho médio de partícula e distribuição granulométrica. Esses fatores, por sua vez, determinam as densidades aparentes do pó, que são características importantes para o processo de compactação (do qual depende o resultado da sinterização). Quanto à compactação deve-se dizer que a melhor distribuição de pressões ao longo do corpo de prova é conseguida utilizando-se matriz do tipo flutuante ou de dupla ação. Este aspecto é muito importante no caso de pastilhas para reatores, nas quais a relação altura/diâmetro é sempre maior do que 1, pois, conduz a uma melhor distribuição de densidades no compactado. No processo de sinterização em si os parâmetros importantes e que determinam o resultado final são: temperatura, pois todos os mecanismos que operam durante o processo são termicamente ativados, atmosfera do forno, que pode interagir com o material, introduzindo ou eliminando defeitos no reticulado, provocando reflexos na cinética do processo; velocidade de aquecimento, cuja importância decorre da influência dos fatores temperatura e atmosfera do forno sobre a cinética do processo.

Antes de se fazer a descrição detalhada da parte experimental, procurar-se-á dar uma visão geral do trabalho, apresentando com auxílio de um fluxograma a seqüência de operações, desde a matéria prima recebida pelo Centro de Metalurgia Nuclear até os ensaios finais e justificando as várias diretrizes adotadas no desenrolar do mesmo.

Pelo fluxograma mostrado na Fig. 6 pode-se observar, que para a confecção dos corpos de prova, foram utilizados dois tipos de U_3O_8 , o U_3O_8 (DUA) e o U_3O_8 (ATCU), provenientes de origens diversas. O primeiro deles foi obtido através da calcinação do Diuranato de Amonio (DUA), sob a forma de pó e o segundo pela calcinação do Tricarbonato de Amonio e Uranilo (ATCU), também em pó. Tanto o DUA como o ATCU empregados para as experiências foram sais de urânio nuclearmente puros, preparados e entregues ao Centro de Metalurgia Nuclear pelo Centro de Engenharia Química do IEA. Ressalte-se que o DUA e o ATCU são, atualmente, os únicos sais de urânio utilizados para produção, em escala industrial de óxidos de urânio (U_3O_8 e UO_2) no mundo.

A preparação do pó para a compactação compreende as fases de peneiramento e homogeneização de todo o material calcinado. Para a confecção dos corpos de prova, entretanto, foi retirada apenas uma amostra (4,0 kg) de cada um dos U_3O_8 (DUA e ATCU) preparados. Isto foi feito pelo método de enquadramento que consiste em dividir o lote sucessivamente em quatro partes iguais e juntando-se duas a duas. Assim para o caso do U_3O_8 (DUA), em que se partiu de aproximadamente 256 kg, o método foi aplicado por seis vezes e no caso do ATCU (cerca de 16,0 kg para o lote inicial), por duas vezes.

Os ensaios de caracterização dos pós de U_3O_8 (DUA e ATCU) foram efetuados visando, principalmente, auxiliar na interpretação dos resultados encontrados, posteriormente, nos ensaios de sinterização (7,31).

Após a confecção dos corpos de prova segue-se o ensaio de sinterização a uma temperatura máxima de 1.100 °C, com um dilatômetro de registro em chapa fotográfica. Neste ensaio é determinada a retração linear axial do corpo de prova em função da temperatura e do tempo de sinterização, valor este que será, posteriormente, utilizado na determinação da cinética do processo. Este ensaio foi, de início, efetuado empregando-se um aquecimento lento (máximo de 80 °C/min) dos corpos de prova e com o objetivo principal de determinar os parâmetros tecnológicos relativos ao processo de sinteriza

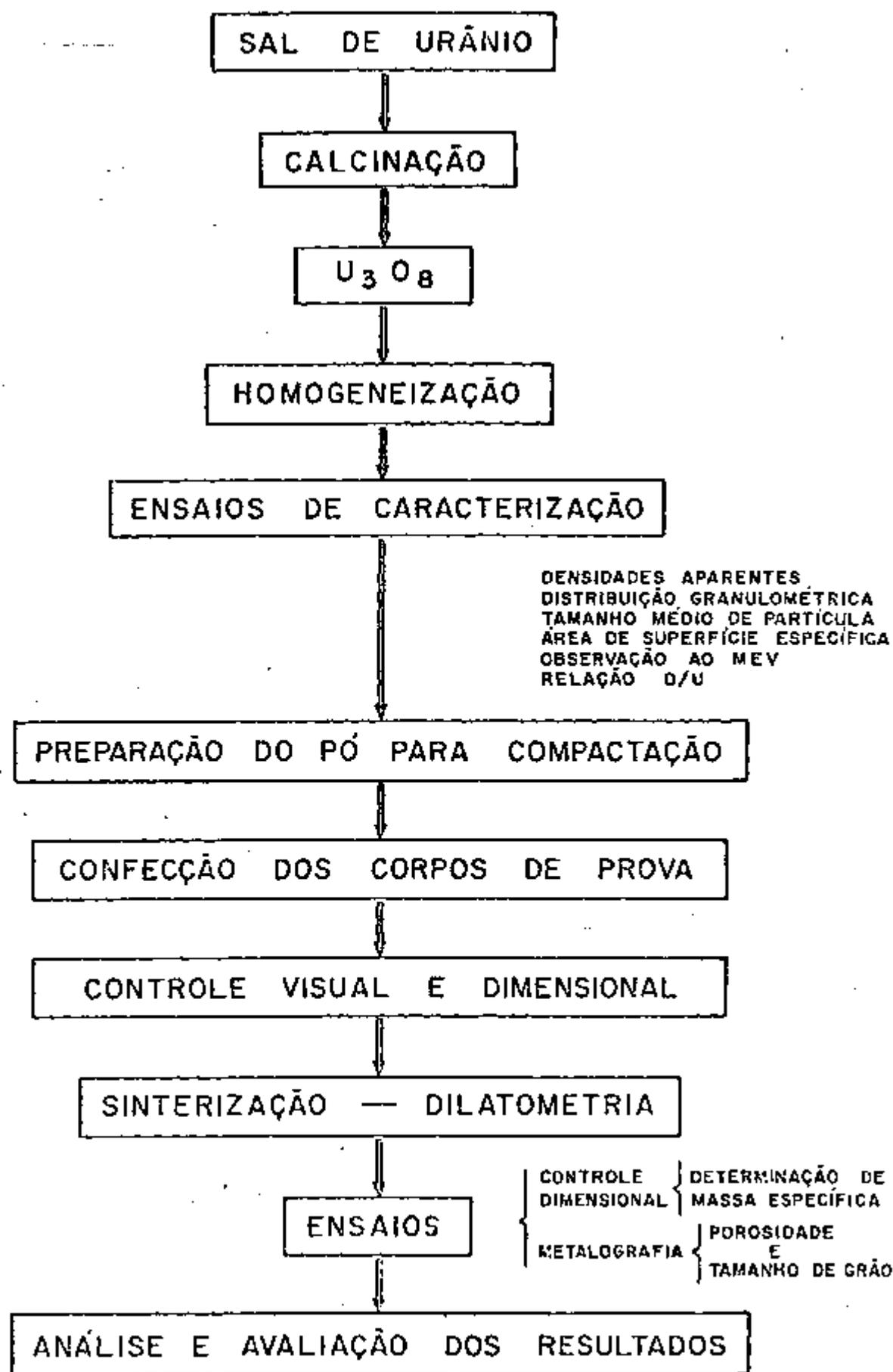


Fig. 6 - Fluxograma simplificado indicando a seqüência de operações e ensaios adotados no trabalho

ção, para o caso do U_3O_8 . Assim foi em toda uma primeira fase do trabalho, em que se realizou cerca de 50 experiências. Posteriormente, numa segunda fase, modificou-se o procedimento experimental no que diz respeito ao processo de sinterização. Esta segunda fase constou de mais 50 experiências e passou-se a empregar aquecimentos rápidos (cerca de 400 $^{\circ}C/min$) dos corpos de prova, para a faixa de temperatura de 600 $^{\circ}C$ até a temperatura de ensaio (isto porque abaixo de 600 $^{\circ}C$ não ocorreu nenhum fenômeno que pudesse ser detectado, através do dilatômetro). Dessa maneira se conseguiu medir a retração linear axial em função do tempo na temperatura pré-determinada, denominada "temperatura de sinterização", visando estudar a cinética do processo à temperatura constante.

3.1 - Fabricação e preparação do pó

Os sais de urânio (DUA e ATCU) nuclearmente puros foram recebidos no CNEN em barricas com , aproximadamente, 20 kg de material cada uma. Após os ensaios de caracterização (densidades aparente solta, batida e limite, superfície específica, tamanho de partícula e teor de U_3O_8) os sais foram transferidos para bandejas de Fe-Cr (26% Cr), com capacidade de aproximadamente 2,5 kg de material e em seguida conduzidos para a operação de calcinação.

A calcinação do diuranato de amônio (DUA) foi feita em forno de mufla com aquecimento a óleo, a uma temperatura de 750 $^{\circ}C$, durante 11 horas. O tricarbonato de amônio e uranilo, por ser em menor quantidade, foi calcinado em forno elétrico de mufla, operando a 700 $^{\circ}C$, durante 9 horas.

Após a calcinação os pós foram passados em peneiras de 65 malhas por polegada linear e em seguida homogeneizados em um misturador de tambor giratório, (a fração que não atravessa essa peneira é moída em moinho de bolas, por um intervalo de tempo que varia entre 2 a 24 horas e recirculado). Em seguida os pós foram armazenados em estufas a 60 $^{\circ}C$, sendo posteriormente retiradas as amostras dos mesmos para os ensaios de caracterização e para a compactação dos corpos de prova para o ensaio de dilatométrica.

3.2 - Caracterização do pó

A caracterização do U_3O_8 em pó compreende a determinação das pro

priedades físicas e químicas do material, adquiridas durante o processo de fabricação e preparação do mesmo e que interferem com as suas características de compactabilidade e sinterabilidade^(31,32). Assim foram determinados: distribuição granulométrica, densidade aparente solta, batida e limite, área de superfície específica, diâmetro médio de partícula, forma de grãos e relação O/U.

Esses ensaios foram, com exceção do último, realizados nos laboratórios de cerâmica do Centro de Metalurgia Nuclear do IEA, empregando-se métodos elaborados pelo corpo técnico desse centro, com base em literatura especializada.

3.2.1 - Análise granulométrica

A análise granulométrica do pó foi efetuada em duas etapas no laboratório de Cerâmica Nuclear do CMN, através de ensaios de peneiramento (para as frações até 325 malhas por polegada linear) e de sedimentação (frações abaixo de 325 malhas por polegada linear).

O ensaio de peneiramento consiste na passagem de uma determinada massa (100,0 g) de material através de uma coluna de peneiras (neste caso foram usadas as peneiras de 65, 100, 200, 270 e 325 malhas por polegada linear) instaladas num aparelho vibrador durante o tempo de 15 minutos. O resultado é obtido através da pesagem da fração retida em cada peneira⁽³³⁾ empregando-se uma balança de precisão com sensibilidade de 0,01 g.

O ensaio de sedimentação foi feito empregando-se uma balança de sedimentação, Sartorius que registra o incremento de massa das partículas que se sedimentam em um determinado meio líquido sobre o prato da balança, em função do tempo de sedimentação. Para um determinado tempo de sedimentação, a massa de pó depositada corresponde a partículas de diâmetro (supondo-se partículas esféricas) maior ou igual ao diâmetro calculado a partir da lei de Stokes, levando-se em conta a viscosidade do líquido de sedimentação, a densidade da amostra e do líquido, a altura da coluna de líquido, a aceleração da gravidade no local e o tempo de sedimentação. O líquido de sedimentação usado foi a água, sendo a escolha baseada na densidade do material e na faixa de diâmetros que se queira determinar.

O resultado desses ensaios para os pós utilizados é apresentado nas tabelas II e III. Nota-se que o U_3O_8 de ATCU possui maior quantidade de finos (abaixo de 325 malhas por poreda linear) do que o U_3O_8 de DUA, o que conduz a uma maior área de superfície específica do U_3O_8 de ATCU no ensaio BET⁽³⁴⁾.

3.2.2 - Densidades aparentes

A densidade aparente solta⁽³⁵⁾ do material foi determinada fazendo-se o pó escoar através de um funil padronizado e recebendo-o num recipiente de volume constante. O escoamento e a queda para o recipiente são reprodutíveis, não havendo adensamento parcial do pó. Com a massa do material contida no interior do recipiente obtêm-se a sua densidade solta, dividindo-se essa massa pelo volume no recipiente, que é uma constante do aparelho.

A densidade aparente batida⁽³⁶⁾ do pó é determinada colocando-se cerca de 20 g de material numa proveta e provocando-se o adensamento parcial do mesmo, por meio de 20 batidas sobre a base do equipamento obtidas com queda do recipiente a partir de uma altura constante de 50 mm. Dividindo-se a massa pelo volume ocupado pelo pó após as batidas tem-se a densidade aparente batida do pó.

Prosseguindo-se com o adensamento do material, pelo mesmo método de batidas sucessivas até atingir-se a constância de volume, obtêm-se a densidade aparente limite⁽³⁶⁾ do pó.

Os resultados encontrados nestes ensaios estão apresentados na tabela IV.

As densidades aparentes solta, batida e limite assim determinadas são parâmetros importantes para a fase de compactação, pois, permitem avaliar a capacidade de acomodação mútua das partículas do material. Nota-se que as densidades aparentes do U_3O_8 de ATCU são maiores do que as de U_3O_8 de DUA, o que traz, como consequência, maiores dificuldades de compactação para este último.

TABELA - II

Distribuição Granulométrica dos Pôs
Obtida por Peneiramento

Fração Granulométrica (malhas/polegada linear)		Fração Retida (%)		Porcentagem Acumulada	
		U_3O_8 (DUA)	U_3O_8 (ATCU)	U_3O_8 (DUA)	U_3O_8 (ATCU)
- 65	+100	13,0	9,2	13,0	9,2
-100	+200	40,5	17,7	53,5	26,9
-200	+270	22,9	10,7	76,4	37,6
-270	+325	5,7	5,2	82,1	42,8
-325		17,9	57,2)	100,0	100,0

TABELA - III

Distribuição granulométrica da fração abaixo de 325
malhas por polegada linear, obtida por sedimentação

Fração Granulométrica (μm)		Fração Retida (%)		Porcentagem Acumulada	
		U_3O_8 (DUA)	U_3O_8 (ATCU)	U_3O_8 (DUA)	U_3O_8 (ATCU)
-44,0	+12,9	72,3	58,5	72,3	58,5
-12,9	+ 9,11	8,0	10,7	80,3	69,2
- 9,11	+ 7,44	2,7	4,2	83,0	73,4
- 7,44	+ 6,44	2,1	4,8	85,1	78,2
- 6,44	+ 5,26	1,6	3,7	86,7	81,9
- 5,26	+ 3,72	2,1	4,8	88,8	86,7
- 3,72	+ 3,04	1,1	1,1	89,9	87,8
- 3,04	+ 2,63	1,1	1,6	91,0	89,4
- 2,63	+ 2,15	1,0	1,0	92,0	90,4
- 2,15		8,0	9,6	100,0	100,0

3.2.3 - Área de superfície específica

A área da superfície específica do material foi determinada utilizando-se a técnica de adsorção gasosa, baseada no método BET modificado⁽³⁷⁾, empregando-se um aparelho constituído de: uma unidade de cromatografia gasosa; um forno aquecido por resistência elétrica e temperatura máxima de 400°C para a desgaseificação da amostra e uma unidade registradora e integradora, para o registro das curvas de adsorção e dessorção dos gases no material ensaiado. O aparelho utiliza o hélio como gás de arraste e o nitrogênio como gás de adsorção.

O processo se baseia essencialmente na determinação das isotermas de adsorção de um gás sobre a superfície das partículas do material.

Após a obtenção de uma isoterma, tem-se o volume de gás adsorvido no material, na forma de monocamada atômica e que permite calcular o valor da área da superfície de adsorção. O material é previamente desgaseificado por um aquecimento a 150 °C por cerca de uma hora. A isoterma é construída através de pontos obtidos a partir de três determinações. Cada um desses pontos é obtido pela passagem do nitrogênio, em vazão contínua da amostra, juntamente com hélio, que é o gás de arraste. Ao se resfriar a amostra em nitrogênio a 195 °C verifica-se a adsorção de um certo volume de gás que é indicado por meio de um pico de mínimo no registro de adsorção. Ao se retirar a amostra do nitrogênio líquido, ocorre um pico de máximo, correspondente à dessorção. Finalmente, injetando-se um volume conhecido de nitrogênio no fluxo gasoso, tem-se um outro pico, dito de calibração. Obtem-se dessa maneira 3 picos: de adsorção, de dessorção e de calibração. Como o volume é proporcional à área sob o registrado, o volume de gás dessorvido pode ser calculado medindo-se a área sob o pico de dessorção obtido no gráfico e relacionando-o com o volume conhecido do pico de calibração. A área da superfície específica do material será calculada com base nos dados obtidos para os três pontos experimentais⁽³⁸⁾.

O pó com maior área de superfície específica é o U_3O_8 (ATCI), como se pode ver na tabela IV.

3.2.4 - Diâmetro médio de partícula

O diâmetro médio de partícula foi determinado utilizando-se o aparelho "Fisher sub-sieve sizer", cujo princípio de funcionamento é o seguinte : uma bomba fornece ar seco, sob vazão e pressão constantes, que passa através de uma camada de pó (cuja massa - em gramas - é igual numericamente, à densidade teórica do material), colocada no interior de um tubo de amostragem. A altura da coluna de água no manômetro do aparelho mede a perda de carga que o fluxo de ar sofreu ao passar através do material. O nível de água dessa coluna indica o diâmetro médio das partículas diretamente sobre um ábaco⁽³⁹⁾.

Assim o processo se baseia no fato de que o fluxo de um fluido pode ser alterado por partículas sólidas colocadas em seu caminho. Supondo-se que a forma das partículas seja idêntica, pode-se afirmar que, para um mesmo material, a resistência oferecida ao fluxo de ar por uma camada de pó grosso é menor do que a de uma camada de pó fino ou seja, o número de contactos (pescoços) por partícula é menor no primeiro do que no segundo caso.

Pelos resultados encontrados através desse ensaio (tabela IV) nota-se que o U_3O_8 de DUA é o pó mais fino ou de maior porosidade dentre os dois utilizados. O resultado da análise granulométrica mostra, entretanto, que o U_3O_8 de ATCU possui maior quantidade de finos. Portanto, o U_3O_8 de DUA apresenta, maior porosidade, o que traz maior dificuldade de sinterização.

3.2.5 - Forma dos grãos

A forma dos grãos foi observada através de microscopia eletrônica, utilizando microscópio eletrônico de varredura Cambridge Stereoscan, modelo S-4, de 30 kV. A amostra de pó para observação é preparada fazendo-se uma dispersão do material em álcool, empregando-se um vibrador ultrasônico para separação dos cristalitos aglomerados. Essa dispersão é depositada em um suporte de alumínio usado no MEV; em seguida é feito recobrimento desse material por uma camada de grafita e outra de ouro, com auxílio de um aparelho metalizador por evaporação sob vácuo. A amostra assim preparada é levada ao microscópio para observação.

As figuras 7 e 8 são fotografias dos pós, obtidas através da técnica acima descrita. Nota-se que o U_3O_8 com origem no processo ATCU apresenta formas geométricas regulares próximas à paralelepípedica (Fig. 7) fato que conduz a uma maior dificuldade de acomodação entre as partículas durante a



Fig. 7 - Micrografia eletrônica de varredura de pó de U_3O_8 de ATCU. Observa-se, em alguns grãos, uma forma geométrica simples (paralelepípedo). Aumento: 2.200 X.

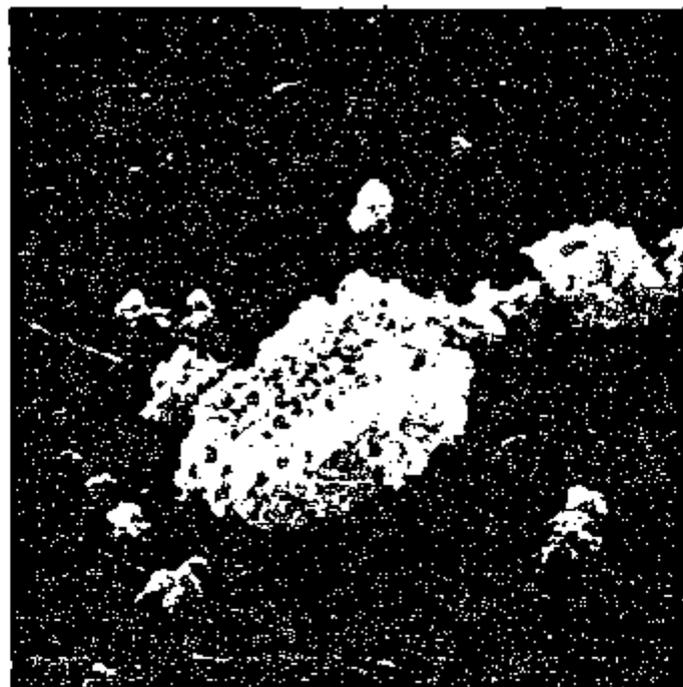


Fig. 8 - Micrografia eletrônica de varredura de pó de U_3O_8 de DUA. Grãos sem forma geométrica simples. Aumento: 4.100 X.

compactação. Já o U_3O_8 de DUA mais parece um aglomerado de partículas, sem uma forma geométrica definida (Fig. 8) mas com bordas arredondadas, o que conduz a uma maior facilidade de compactação devido a grande probabilidade de interpenetração das reentrâncias e ressaltos da superfície dos aglomerados.

Observa-se, também, pelas micrografias eletrônicas, que o U_3O_8 de ATCU apresenta poros superficiais finos e em pequena quantidade. Por outro lado o U_3O_8 de DUA, por ser resultante de um aglomerado de cristalitos, mostra-se bastante poroso, fato que está coerente com o resultado do ensaio Fisher (diâmetro médio de partícula).

3.2.6 - Relação O/U

O U_3O_8 não é um composto estequiométrico e verifica-se, através do diagrama de equilíbrio U - O, que se tem U_3O_{8-x} ^(40,6). Entretanto, pode-se caracterizá-lo pela relação O/U, pois, à temperatura ambiente o seu valor é muito próximo de 8/3 (2,66...). Neste trabalho a relação O/U foi determinada por via úmida, no Centro de Engenharia Química do IFA, que utiliza um processo com precisão de 0,01. O resultado dessa análise se encontra mostrado na tabela IV.

3.3 - Fabricação dos corpos de prova

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de dilatométrica são cilíndricos (Fig. 9) e foram obtidos por compactação do pó em prensas manuais, empregando-se matriz para compactação em duplo efeito (Fig. 10).

Para serem estabelecidos os parâmetros ou condições experimentais de compactação, efetuou-se uma série de ensaios de compactabilidade, utilizando-se diversas matrizes e diferentes pressões de compactação, calculando-se em seguida, massa específica "a verde" obtida. Após esses ensaios ficou definida tanto a pressão de 1,0 t/cm² a ser usada para a compactação, como a necessidade de se efetuar uma pré-compactação dos pós para melhoria de suas propriedades, como por exemplo aumentar a densidade solta aparente do pó e com isso diminuir a pressão de compactação para a mesma massa específica "a verde" desejada.



Fig. 9 - Corpo de prova sinterizado no dilatômetro. Aumento: 8 X.

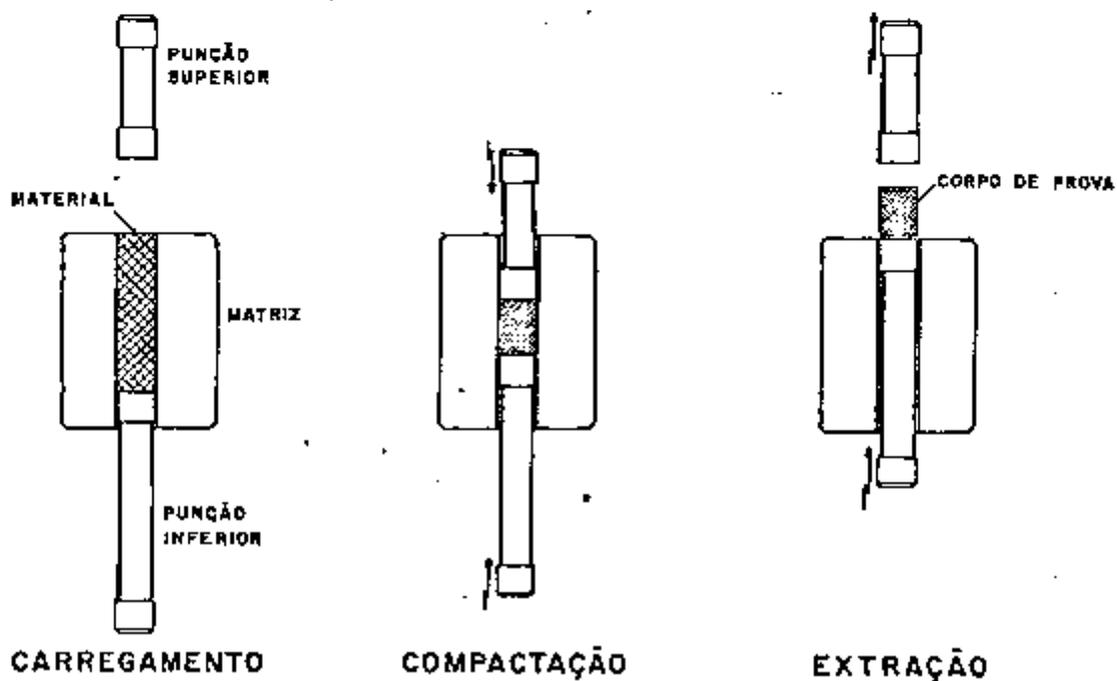


Fig. 10 - Operação de compactação do pó para confecção do corpo de prova.

A escolha da matriz utilizada foi ditada pelas dimensões (altura e diâmetro) do corpo de prova necessário para ensaio com o aparelho (Dilatômetro) onde foram realizadas as experiências. Além das limitações determinadas pelo aparelho, as dimensões dos corpos de prova foram projetadas visando ter um mínimo gradiente de densidade (relação altura/diâmetro mínimo) e o máximo possível de retração (altura máxima possível) durante o ensaio de sinterização. Na compactação utilizou-se lubrificante (estearato de zinco) apenas na matriz, evitando-se o uso de aglomerante e lubrificante no pó. A pressão de compactação foi mantida sempre constante e em torno de $1,0 \text{ t/cm}^2$ como intuito de se obterem corpos de prova com densidade "a verde" muito próximas e ter, conseqüentemente sempre as mesmas condições iniciais para os ensaios de sinterização.

A tabela V apresenta os valores médios obtidos pelo controle dimensional a que foram submetidos os corpos de prova, antes da operação de sinterização. Esse controle, bem como o exame visual para a verificação da existência de defeitos superficiais (principalmente trincas, lascas e laminações) foi efetuado em todos os corpos de prova produzidos (cerca de 120).

3.4 - Ensaio de dilatométrica

O estudo da cinética de sinterização de U_3O_8 foi realizado empregando-se um dilatômetro Leitz de registro fotográfico, modelo UBD (Fig. 11).

Nesse aparelho o corpo de prova é fixado em um suporte de quartzo e ligado ao sistema de medida da retração (ou expansão) por intermédio de uma haste, também de quartzo (Fig. 12). O sistema de medidas do aparelho é mecânico e acionado pelo corpo de prova através de haste de quartzo sempre que este se dilata ou se retrai, por efeito de variação da temperatura. Esse sistema permite uma ampliação de 50, 100, 200, 400 ou 800 vezes da variação de uma dimensão linear do corpo de prova. O sistema é acoplado a um espelho plano de reflexão que faz com que a luz emergente de um foco luminoso incida sobre uma chapa fotográfica (tamanho $13 \times 18 \text{ cm}$) no aparelho, registrando continuamente a variação dimensional do corpo de prova durante o ensaio.

O dilatômetro possui dois fornos com mufla de material cerâmico tubular (diâmetro interno de 20 mm) com aquecimento elétrico por resistência:

TABELA - IV

Característicos dos Pões de U_3O_8 usados

Parâmetro Material	Densidades (g/cm ³)			Área de superfície específica (m ² /g)	Diâmetro médio (μ)	Relação O/U
	Solta	Batida	Limite			
U_3O_8 (ATCU)	1,6	2,1	2,2	2,10	1,60 *	2,67
U_3O_8 (DUA)	1,5	2,0	2,1	0,70	1,30 *	2,67

TABELA - V

Característicos dos corpos de prova

Parâmetro Material	Altura (mm)	Massa (g)	Diâmetro (mm)	Massa específica verde (g/cm ³)	(*) (d_v/d_t) ¹⁰⁰ (%)	Pressão de com- pactação (t/cm ²)
U_3O_8 (ATCU)	11,90 $\pm 0,67$	0,737 $\pm 0,043$	4,10	4,67 $\pm 0,16$	55,5	1,0
U_3O_8 (DUA)	11,83 $\pm 0,36$	0,725 $\pm 0,024$	4,10	4,69 $\pm 0,12$	55,7	1,0

(*) Massa específica teórica do U_3O_8 (d_t) - 8,42 g/cm³

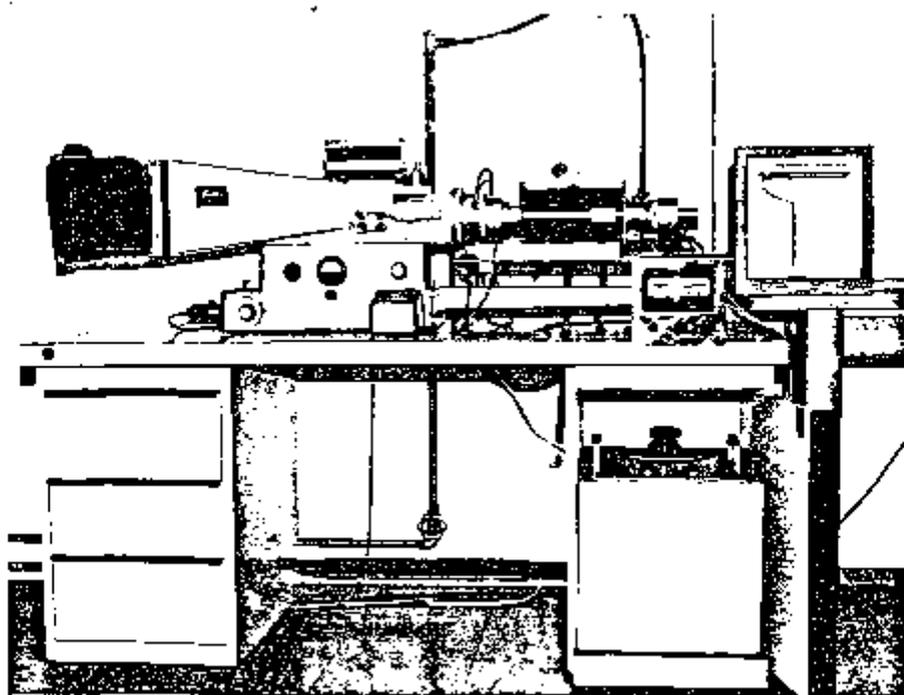


Fig. 11 - Dilatômetro empregado na sinterização dos corpos de prova.

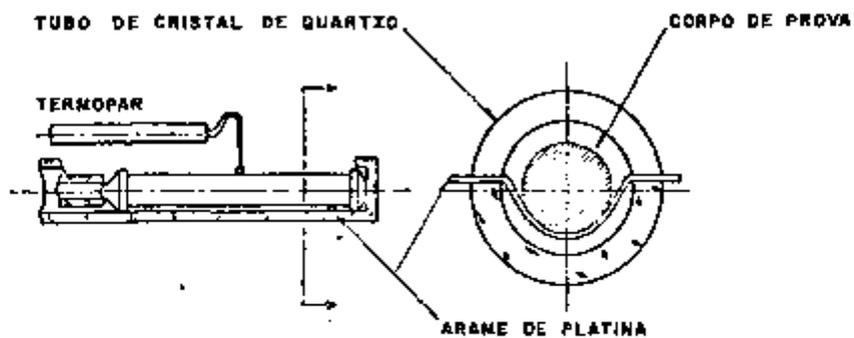


Fig. 12 - Esquema do suporte e haste de quartzo que ligam o corpo de prova no sistema de medição do dilatômetro.

um com resistência de Kanthal e temperatura máxima de 1.150 °C e outro com resistência de Platina com temperatura máxima de 1.600 °C. Para os ensaios de sinterização de U_3O_8 foi utilizado o primeiro. O forno, no aparelho, é assentado sobre um carro móvel que permite o seu deslocamento, para frente ou para trás, em qualquer instante do ensaio e pode ser ligado ao sistema de medição através de uma camisa d'água. O forno de Kanthal é ligado à rede de (110 ou 220 V) de energia elétrica através de um transformador de 1.000 VA, com saída de 90 V e 10 A no máximo. As velocidades de aquecimento e resfriamento desse forno são controladas por um reostato ligado a um motor síncrono que, por sua vez, está acoplado a um redutor de velocidades que comanda o aumento ou diminuição de potência através da variação de corrente elétrica para a resistência elétrica do mesmo, acionando o potenciômetro do transformador (esse comando geral, contudo, permite também um controle manual).

O controle de temperatura durante o ensaio foi feito através de dois termopares: um de Pt, Pt-10% Rh (0 a 1.600 °C) e outro de Cromel-Alumel (0 - 1.200 °C). O termopar de Pt, Pt-10% Rh é posicionado sobre o corpo de prova de U_3O_8 , situado no interior da mufla e ligado ao indicador de temperatura do aparelho. Essa temperatura (da superfície do corpo de prova) também é registrada na chapa fotográfica de 13 x 18 cm, pela luz emergente de um foco luminoso e que incide sobre o espelho plano acoplado ao indicador de temperatura. O segundo termopar, de Cromel-Alumel, é posicionado no centro da zona quente do forno, na parede externa da mufla e ligado a um indicador-registrador Leeds & Northrup.

A evolução da retração durante o processo de sinterização do corpo de prova pode ser acompanhada por um visor, através de um ponto luminoso incidente sobre uma tela tamanho 18 x 18 cm, do aparelho.

O resultado do ensaio é apresentado sob a forma de um gráfico tendo como coordenadas a variação dimensional linear do corpo de prova (ordenada) e a temperatura (abscissa), sendo impresso sobre uma chapa fotográfica 13 x 18 cm.

Durante o aquecimento ou resfriamento do corpo de prova a variação de temperatura com o tempo foi obtida por intermédio de um registrador Leeds & Northrup ligado ao termopar de Pt, Pt-10% Rh. Atingida a temperatura de

ensaio de sinterização, o tempo a essa temperatura é medido através de um cronômetro.

Como já foi visto anteriormente, o estudo da cinética de sinterização do U_3O_8 por dilatometria constou de duas séries de experiências, nas quais o ensaio de dilatometria foi efetuado de maneiras diferentes.

Na primeira série, em que se realizou cerca de 50 experiências, o corpo de prova era posicionado na zona central do forno, sendo este acoplado ao sistema de medidas do dilatômetro através da camisa d'água e mantido imóvel nessa posição durante todo o transcorrer do ensaio. Com isto tanto o corpo de prova como o forno (zona central) eram aquecidos num mesmo ritmo, desde a temperatura ambiente até a temperatura de sinterização. Dentro desse esquema a variação de temperatura do forno com o tempo, ou seja, a velocidade de aquecimento do corpo de prova atingia, no máximo, a 8 °C/min.

Para a segunda série de experiências, por razões já anteriormente expostas, a técnica de ensaio foi modificada, no que diz respeito ao esquema de aquecimento empregado. Passou-se a proceder da seguinte forma:

- aquecimento lento (máximo de 8 °C/min) do corpo de prova no interior do forno até aproximadamente 600 °C;
- mantendo-se a temperatura do corpo de prova em aproximadamente 600 °C, aquecimento do forno a cerca de 8 °C/min até a temperatura de ensaio e estabelecimento de um patamar de 15 minutos a essa temperatura;
- aquecimento rápido (cerca de 400 °C/min) do corpo de prova até a temperatura de ensaio, através de transferência rápida da zona a 600 °C para a zona quente do forno, à temperatura de sinterização.

A "zona quente" do forno utilizado nos ensaios tem cerca de 40 mm de extensão.

Tanto na primeira como na segunda fase do trabalho foram realizadas experiências nas temperaturas de 900 e 1.000 °C. Na primeira série de ensaios foram realizadas experiências também a 800, 1.050 e 1.100 °C e a segunda teve início com ensaios a 850 °C.

3.5 - Microscopia

Foram utilizadas como técnicas auxiliares, para o desenvolvimento deste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura e a microscopia ótica convencional.

Assim a forma das partículas dos pós, como já foi visto anteriormente (item 3.2.5), foi observada através de um microscópio eletrônico de varredura. A amostra de material, obtida por dispersão do pó em álcool e depositada sobre o suporte de alumínio apropriado, deve ser recoberta com filme duplo de grafite e ouro para observação.

A microscopia ótica foi empregada na análise das microestruturas dos corpos de prova de U_3O_8 sinterizados. Nessa análise foram utilizados microscópios óticos do Centro de Metalurgia Nuclear do IEA. Em todos os casos os corpos de prova foram preparados através da técnica de embutimento, polimento mecânico e ataque, para observação.

O embutimento, em princípio, foi feito "a quente" (150 °C), empregando-se baquelita. Posteriormente, devido a problemas trazidos ao corpo de prova por esse processo, passou-se a empregar o processo de impregnação (embutimento a frio, sob vácuo, utilizando-se uma resina que polimeriza a uma temperatura pouco acima da ambiente), no preparo dos corpos de prova para polimento.

Os corpos de prova eram polidos mecanicamente, iniciando-se com as lixas d'água de número 400 e 600; em seguida passa-se ao polimento semi-automático em politriz, utilizando-se pastas de diamante de 6 e 1µm; o acabamento é dado por polimento automático em alumina-gama de 0,05 µm.

Após o polimento o corpo de prova, sem ataque, era levado ao microscópio ótico para observação da forma e distribuição da porosidade e registro fotográfico. Em seguida era efetuado um ataque com uma solução de ácido nítrico em ácido sulfúrico a 40 °C, e novamente conduzido ao microscópio para observação da microestrutura e registro fotográfico.

O dilatômetro utilizado neste trabalho fornece o resultado da sinterização sob a forma de um gráfico que tem a variação da dimensão axial (ΔL) do corpo de prova em ordenada e a temperatura (θ) em abscissa, registradas numa chapa fotográfica de 13 x 18 cm.

A variação da dimensão linear (ΔL) com o tempo (t), para o ensaio à temperatura constante, fica determinada registrando-se na chapa fotográfica com o auxílio de um cronômetro, pontos discretos, em intervalos de tempos conhecidos.

Os resultados obtidos foram divididos, para efeito de apresentação em duas partes distintas, correspondendo a cada uma das fases do trabalho.

4.1 - Parâmetros tecnológicos

Os primeiros ensaios realizados tiveram, já, um caráter tecnológico e visavam a determinação de parâmetros como retração linear e volumétrica, massa específica e índice de sinterização, em função das dimensões e massa específica iniciais do corpo de prova, da temperatura e do tempo de sinterização, para uma mesma velocidade de aquecimento e atmosfera do forno. As principais características dos ensaios dessa primeira fase foram: sinterização ao ar, com o corpo de prova na zona central do forno e aquecimento lento (8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ no máximo).

A figura 13 mostra uma curva típica obtida num ensaio dilatométrico dessa primeira fase, para uma temperatura de sinterização de 1.050 $^{\circ}\text{C}$.

Observa-se que nessa curva podem ser distinguidas quatro regiões: Na primeira delas (região I), com início à temperatura ambiente e término próximo de 700 $^{\circ}\text{C}$, verificou-se uma dilatação térmica de aproximadamente 0,1 mm do conjunto corpo de prova e haste de quartzo do sistema de medição do dilatômetro. A segunda (região II), que abrange o início da retração até a temperatura de ensaio, tem extensão variável com a velocidade de aquecimento, com a temperatura de ensaio, com o comprimento inicial do corpo de prova e com as características do pó. A terceira (região III) compreende o patamar isotérmico à temperatura de ensaio e a sua extensão é função a essa

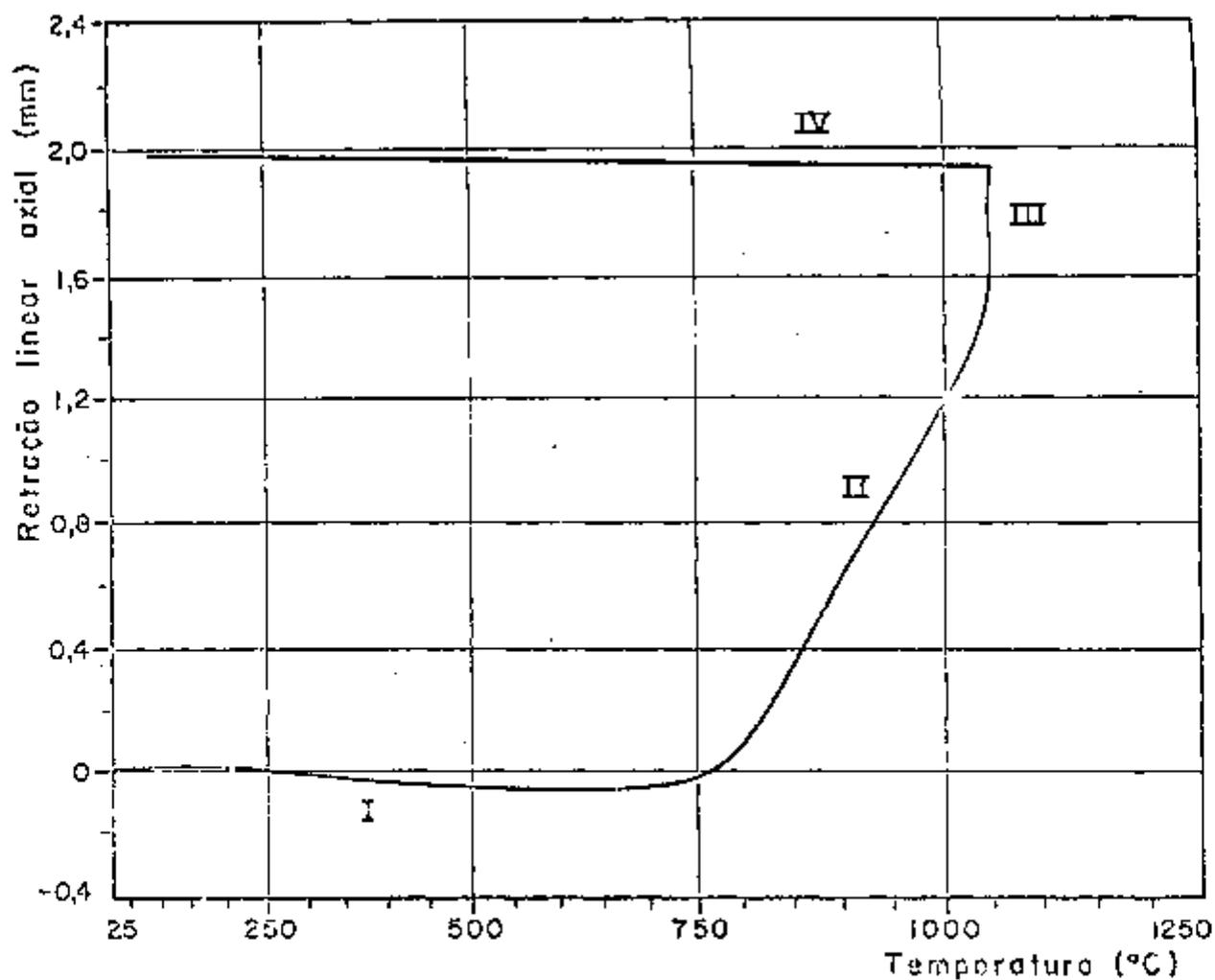


Fig. 13 - Curva de retração linear axial de um corpo de prova em função da temperatura, obtida por dilatométrica, num ensaio típico da primeira série de experiências.

temperatura e da cinética do processo. A última (região IV) corresponde ao resfriamento do corpo de prova, ou seja, o término do ensaio. Nota-se que a retração do corpo de prova provocada pela sinterização se interrompe e ocorre somente uma pequena retração devido à contração térmica do sistema.

Nessa primeira fase foram realizadas cerca de 50 experiências, numa faixa de temperatura de 800 a 1.050 °C e levantaram-se os seguintes parâmetros: retração linear axial e volumétrica, massa específica dos corpos de prova sinterizados, índice de sinterização (I_s) e relação entre retração volumétrica e linear. Todos eles foram estudados em função das variáveis temperatura e tempo de sinterização. Os resultados encontrados, tanto para o U_3O_8 de DUA como para o U_3O_8 de ATCU, estão nas tabelas VI, VII e VIII. Os valores apresentados nessas tabelas foram calculados da seguinte maneira:

- massa específica (d)

$$d = \frac{m}{V}$$

onde:

m = massa do corpo de prova

V = volume do corpo de prova

$$V = \frac{\pi \phi^2}{4} h$$

onde:

ϕ = diâmetro do corpo de prova

h = altura do corpo de prova

- índice de sinterização (I_s)

$$I_s = \frac{d_s - d_v}{d_t - d_v}$$

onde:

d_s = massa específica do corpo de prova sinterizado

d_v = massa específica do corpo de prova "a verde"

d_t = massa específica teórica do U_3O_8

- retração volumétrica percentual (R_v)

$$R_v = \left[1 - \left(\frac{\phi_s}{\phi_v} \right)^2 \frac{h_s}{h_v} \right] 100$$

onde:

ϕ_v = diâmetro do corpo de prova "a verde"

ϕ_s = diâmetro do corpo de prova sinterizado

h_v = altura do corpo de prova "a verde"

h_s = altura do corpo de prova sinterizado

- retrações lineares percentuais (R_l , R_{l_a} , R_{l_i})

$$R_{l_a} = \frac{\Delta L_a}{L}$$

$$R_{l_i} = \frac{\Delta L_i}{L}$$

$$R_l = R_{l_a} + R_{l_i}$$

onde:

ΔL_a = retração linear axial do corpo de prova durante o aquecimento, lido na chapa fotográfica.

ΔL_i = retração linear axial do corpo de prova durante o patamar isotérmico, medida na chapa fotográfica.

$$L = A \times h_v$$

A = aumento (nº de vezes que o aparelho amplia a variação da dimensão linear do corpo de prova); neste trabalho o aumento utilizado foi sempre de $A = 50$.

- relação entre retração volumétrica e retração linear (n)

$$n = \frac{R_v}{R_l}$$

Nas tabelas VI e VII são mostrados, na ordem crescente de temperatura e tempo de sinterização, os característicos dos corpos de prova sinterizados no dilatômetro. Na maioria dos casos procurou-se obter pelo menos dois valores distintos de tempo (t) para cada temperatura (O) de sinterização e, para um mesmo conjunto de tempo e temperatura, fazer-se ao menos duas determinações. Foram incluídos alguns resultados de uma única determinação, por serem considerados úteis e após se verificar que a técnica empregada permitia obter uma reprodutibilidade razoável. Chegou-se a essa conclusão após uma série de sinterizações a 1.050 °C por uma hora, realizadas tanto para o U_3O_8 de DUA como para o U_3O_8 de ATCU. Os resultados dessas sinterizações encontram-se mostrados na tabela VIII.

Nota-se nas tabelas VI e VII que os valores da massa específica e índice de sinterização, bem como as retrações volumétricas e linear, aumentam com a temperatura e para uma mesma temperatura crescem com o tempo (Fig. 14). Por exemplo, para os corpos de prova de U_3O_8 de DUA (tabela VI) sinterizados a 900 °C por 30 minutos, obteve-se uma massa específica média de 5,70 g/cm³ (0,68 d_f) retração linear de 6,25% e volumétrica de 18,8%, enquanto que os sinterizados a 1.050 °C atingiram os valores médios de 6,78 g/cm³ (0,61 d_f), 10,5% e 29,3% para massa específica, retração linear e retração volumétrica respectivamente.

Pode-se observar, também que o valor do índice n está próximo de 3 para valores do R_l até cerca de 8%. Para as temperaturas mais elevadas e tempos de sinterização mais prolongados, ou seja, para R_l > 8%, esse valor diminui progressivamente e o mínimo obtido foi n = 2,40, para R_l = 16,0%.

Na tabela VIII os valores de retração linear axial durante o aquecimento e patamar isotérmico foram extraídos das curvas de dilatométria, semelhantes à curva da Fig. 13 (trechos II e III respectivamente), para o caso de sinterização a 1.050 °C por uma hora. Observa-se, neste caso, que a retração durante o aquecimento (R_{l_a}) é maior do que aquela observada duran-

TABELA - VI

Características dos corpos de prova de U_3O_8 de DUA
sinterizados no dilatômetro (1ª série)

θ (°C)	τ (min)	h_s (mm)	ϕ_s (mm)	m (g)	d_s (g/cm ³)	I_s	R_1 (%)	R_v (%)	r
800	60	11,50	3,92	0,751	5,40	0,170	4,20	12,4	2,95
800	180	11,82	3,90	0,768	5,44	0,184	4,20	13,4	3,14
800	480	11,04	3,86	0,734	5,68	0,235	5,20	16,1	3,10
800	600	11,14	3,84	0,745	5,78	0,263	5,80	17,3	2,98
900	30	11,30	3,79	0,728	5,70	0,286	6,60	20,3	3,08
900	30	11,02	3,86	0,735	5,70	0,285	5,90	17,4	2,95
900	60	11,60	3,78	0,755	5,80	0,309	7,20	21,1	2,93
900	180	10,80	3,80	0,738	6,03	0,332	7,60	20,6	2,71
900	240	10,84	3,74	0,756	6,30	0,403	8,80	24,1	2,74
900	480	11,00	3,67	0,733	6,30	0,433	9,80	27,8	2,84
900	960	10,80	3,67	0,740	6,48	0,480	10,7	28,5	2,66
900	960	10,52	3,70	0,731	6,49	0,473	10,8	27,4	2,54
1050	30	9,90	3,65	0,706	6,81	0,544	10,8	29,3	2,71
1050	30	10,50	3,64	0,737	6,74	0,532	10,2	29,3	2,87
1050	60	10,42	3,59	0,754	7,14	0,642	12,3	32,8	2,67
1050	60	10,55	3,60	0,739	6,80	0,561	12,0	31,8	2,65
1050	60	10,40	3,58	0,728	6,96	0,608	12,6	33,4	2,65
1050	60	10,28	3,58	0,714	6,90	0,598	12,7	33,6	2,65
1050	60	9,30	3,61	0,663	6,97	0,597	12,4	32,0	2,58
1050	60	9,96	3,60	0,685	6,89	0,595	12,5	32,6	2,65
1050	120	10,45	3,57	0,746	7,12	0,645	12,9	33,9	2,60
1050	120	10,35	3,57	0,741	7,15	0,651	12,3	33,5	2,72
1050	240	10,45	3,54	0,734	7,13	0,655	13,6	35,5	2,61
1050	240	9,54	3,56	0,678	7,13	0,648	13,3	34,6	2,60
1050	480	10,16	3,55	0,731	7,27	0,686	14,1	35,4	2,51
1050	1920	9,98	3,47	0,732	7,75	0,820	16,1	39,9	2,48

TABELA - VII

Características dos corpos de prova de U_3O_8 de ATCU
sinterizados no dilatômetro (1ª série)

θ (°C)	t (min)	h_s (mm)	ϕ_s (μm)	m (g)	d_s (g/cm^3)	I_s	R_1 (%)	R_v (%)	n
800	120	11,68	3,99	0,756	5,22	0,114	2,99	8,1	2,71
800	240	11,68	3,94	0,746	5,24	0,150	4,10	11,4	2,78
800	480	11,30	3,92	0,742	5,44	0,174	4,24	12,5	2,95
800	600	11,38	3,90	0,754	5,55	0,198	4,37	13,5	3,09
1050	30	11,00	3,48	0,788	7,53	0,765	15,4	39,0	2,53
1050	30	10,64	3,49	0,783	7,69	0,799	14,9	38,3	2,57
1050	30	10,00	3,51	0,717	7,46	0,733	16,0	38,4	2,40
1050	30	9,38	3,52	0,689	7,57	0,764	14,7	37,2	2,53
1050	30	9,96	3,50	0,713	7,43	0,739	15,6	38,5	2,47
1050	60	9,98	3,49	0,714	7,47	0,754	16,5	39,7	2,41
1050	60	10,68	3,50	0,779	7,58	0,774	16,1	38,7	2,41
1050	60	10,64	3,49	0,781	7,67	0,796	15,4	38,8	2,52
1050	60	10,60	3,49	0,780	7,69	0,801	15,6	39,0	2,56
1050	60	9,84	3,50	0,707	7,46	0,739	14,1	37,6	2,67
1050	60	9,94	3,54	0,733	7,50	0,740	14,6	36,1	2,46

T A B E L A - VIII

Valores de retração linear axial durante as fases de aquecimento e isotérmica, para o ensaio de sinterização a 1050°C por 1 hora

Pó U_3O_8	ΔL_a (mm)	ΔL_i (mm)	ΔL (mm)	R_{1a} (%)	R_{1i} (%)	R_1 (%)	d_s (g/cm ³)	ds/dt (%)	I_s
D	62,0	11,0	73,0	10,4	1,85	12,3	7,14	84,8	0,642
	55,5	16,5	72,0	9,25	2,75	12,0	6,80	80,8	0,561
	58,0	18,0	76,0	9,58	3,02	12,6	6,96	82,7	0,608
U	59,0	16,0	75,0	10,0	2,71	12,7	6,90	81,9	0,598
A	52,0	14,0	66,0	9,80	2,64	12,4	6,97	82,8	0,597
	58,0	13,0	71,0	10,2	2,28	12,5	6,89	81,8	0,595
média	57,4	14,7	72,2	9,87	2,54	12,4	6,94	82,5	0,600
desvio padrão	3,4	2,6	3,5	0,42	0,41	0,2	0,12	1,3	0,026
A	81,0	18,0	99,0	13,5	3,00	16,5	7,47	88,7	0,754
	78,0	24,0	102,0	12,3	3,78	16,1	7,58	90,0	0,774
T	83,0	14,0	97,0	13,2	2,22	15,4	7,67	91,1	0,796
C	82,0	16,0	98,0	13,0	2,54	15,5	7,69	91,3	0,801
U	71,0	10,0	81,0	12,4	1,74	14,1	7,46	88,6	0,739
	77,0	8,0	85,0	13,3	1,38	14,7	7,50	89,1	0,740
média	78,7	15,0	93,7	13,0	2,44	15,4	7,56	89,8	0,767
desvio padrão	4,4	5,8	8,5	0,5	0,87	0,9	0,10	1,2	0,027

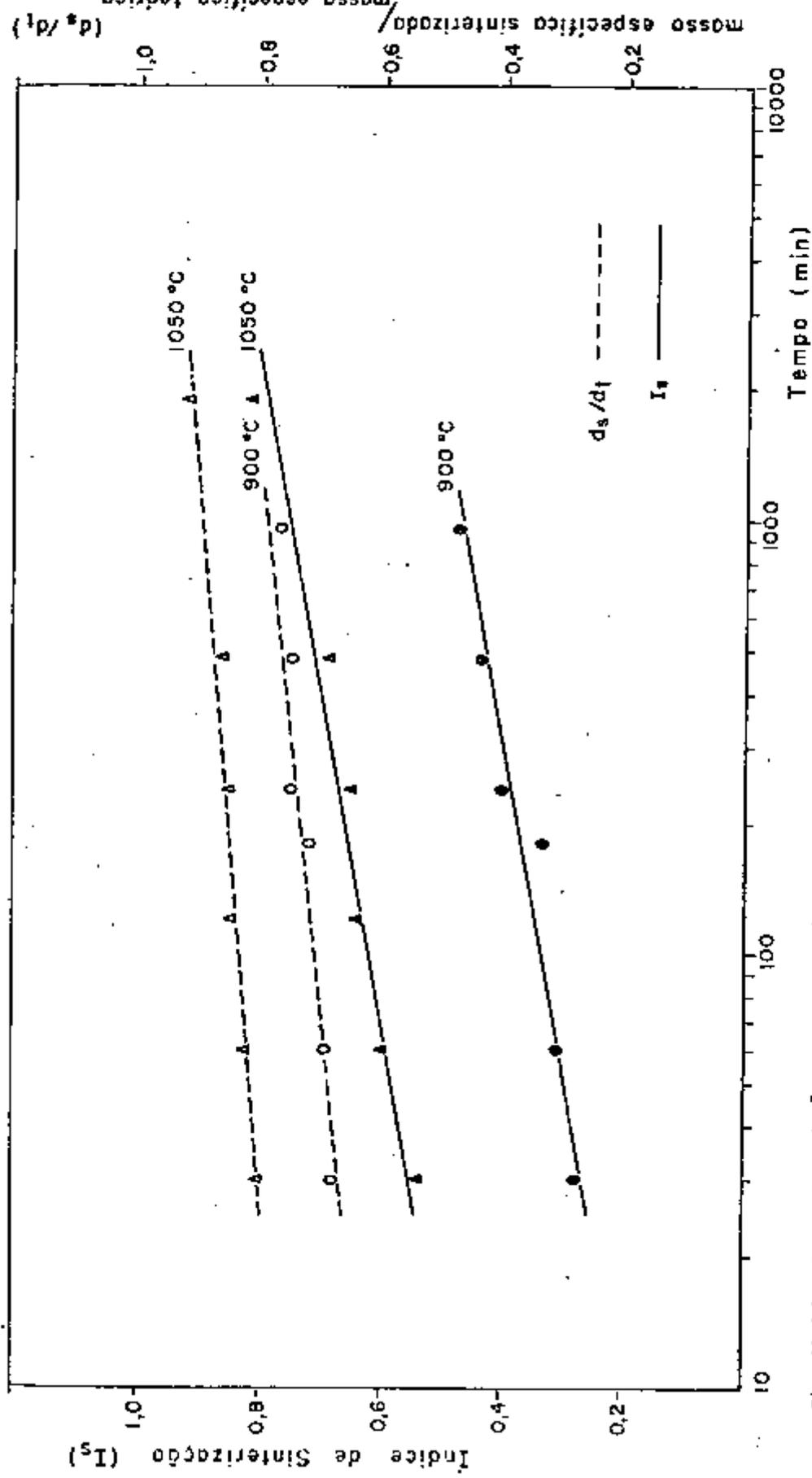


Fig. 14 (4) - Curvas de variação da massa específica sinterizada/massa específica teórica e índice de sinterização com o tempo para corpos de prova de U_3O_8 da DUA.

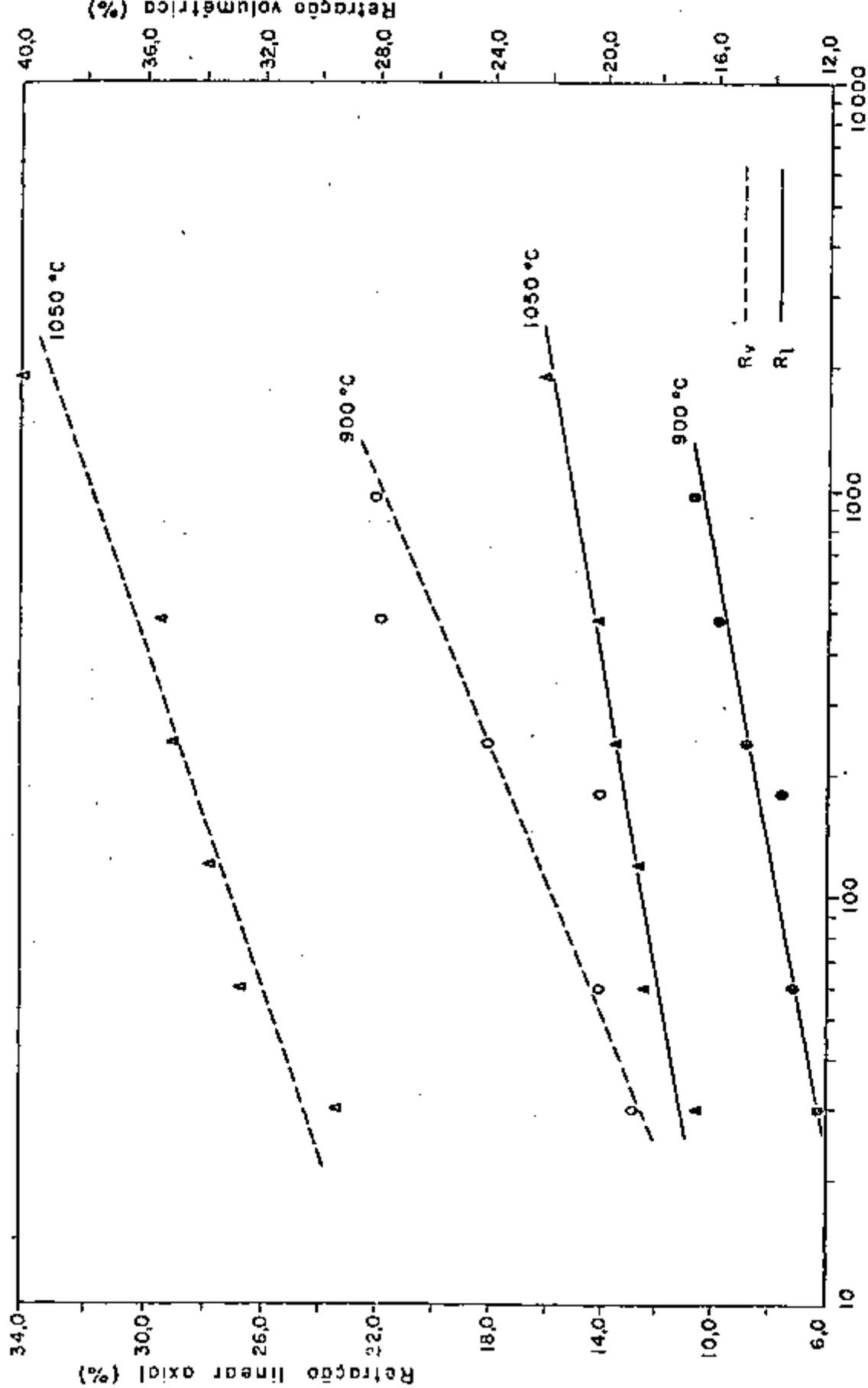


FIG. 14 (b) - Curvas de variação da retração linear e volumétrica com o tempo, para corpos de prova de U_3O_8 de NUA.

te o patamar isotérmico (R_{1i}). Nota-se também, que neste caso, o U_3O_8 de ATCU apresenta um valor médio de retração linear total (R_1) maior, para as mesmas condições de sinterização, em relação ao valor encontrado para o U_3O_8 de DUA.

O índice de sinterização (I_s) foi definido com o objetivo de se ter um parâmetro de avaliação do desempenho do corpo de prova quanto a sinterização, em função da sua massa específica a verde e da massa específica teórica do U_3O_8 . Comparando-se, na tabela VIII, os corpos de prova de U_3O_8 de DUA e U_3O_8 de ATCU, verifica-se que possuem valores médios de massa específica e índice de sinterização diferentes. Observa-se, ainda, que o U_3O_8 de ATCU apresenta tanto valores de d_s como de I_s maiores do que aqueles obtidos para o U_3O_8 de DUA.

A curva da Fig. 15 foi traçada a partir de resultados obtidos durante um ensaio típico de dilatometria e mostra a evolução do processo, ou seja, a retração linear axial do corpo de prova em função do tempo, a partir de 700 °C até uma temperatura de 1.050 °C, para ambos os casos: U_3O_8 de DUA e U_3O_8 de ATCU. O patamar isotérmico (a 1.050 °C) é atingido cerca de 45 minutos após ser ultrapassada a temperatura de 700 °C.

4.2 - Cinética de sinterização do U_3O_8

Para a segunda série de experiências modificou-se a técnica de ensaio, visando especificamente estudar a cinética do processo a temperatura constante. Os ensaios passaram a ter as seguintes características: sinterização ao ar com aquecimento lento (máximo de 8 °C/min) do corpo de prova no interior da zona central do forno até 600 °C; aquecimento do forno, de 600 °C até a temperatura de ensaio, a uma velocidade de aproximadamente 8 °C/min, mantendo-se a temperatura do corpo de prova a 600 °C, através do seu deslocamento da zona central para uma região mais fria do forno; após um intervalo de tempo de no mínimo 15 minutos, aquecimento rápido (400 °C/min aproximadamente) do corpo de prova até a temperatura de ensaio, por transferência do mesmo da zona de 600 °C para a região central do forno, através da movimentação deste último. Procurava-se com esse procedimento minimizar a sinterização (determinada pela retração linear axial) durante a fase de aquecimento, uma vez que se estava interessado em estudar a cinética do processo a temperatura constante. Com esse procedimento o tempo de aquecimento

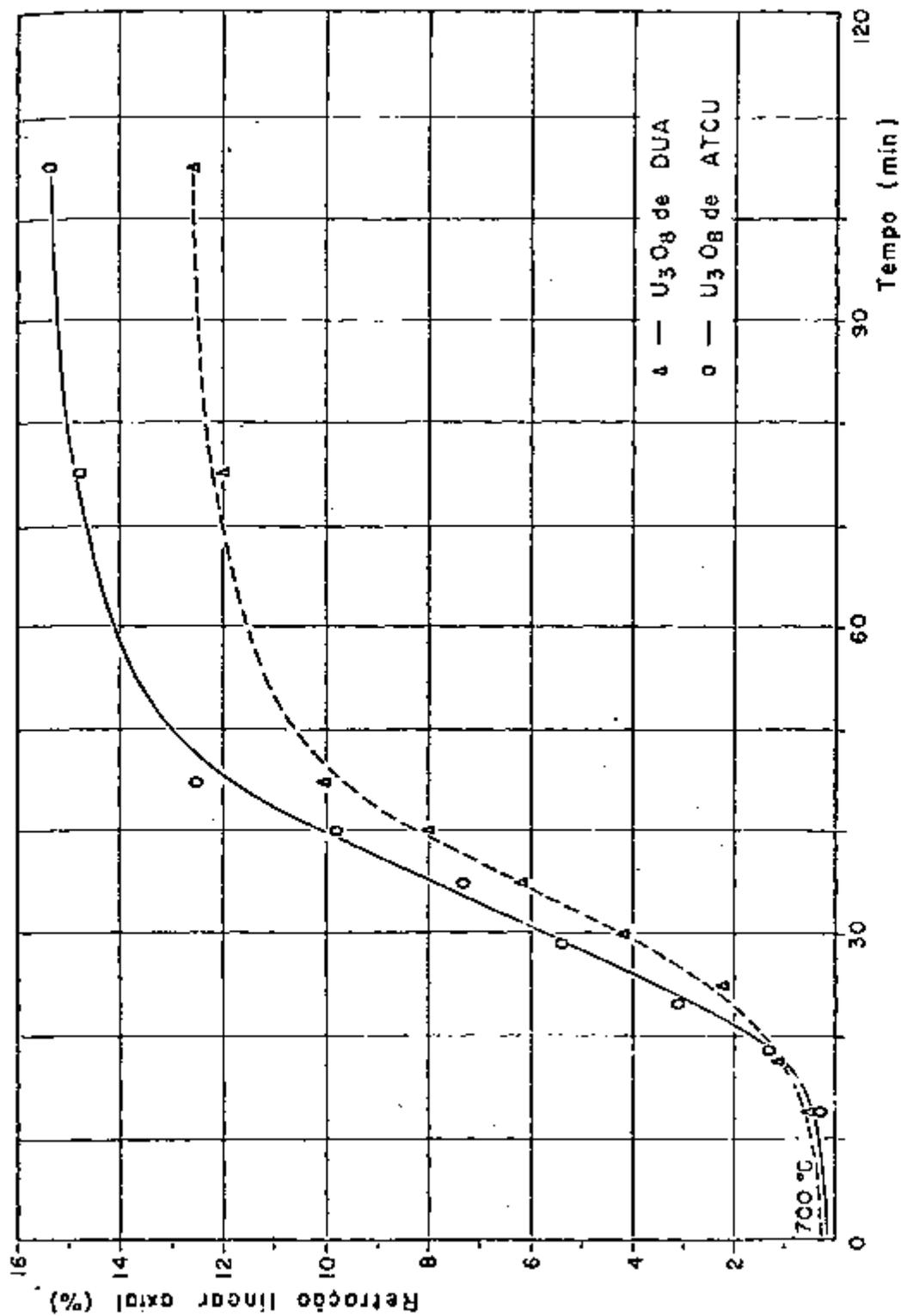


Fig. 15 - Curvas de retração linear axial dos corpos da prova em função do tempo, a partir de 700 °C até a temperatura de 1050 °C, para amoas em casos: U_3O_8 da DUA e U_3O_8 da ATCU.

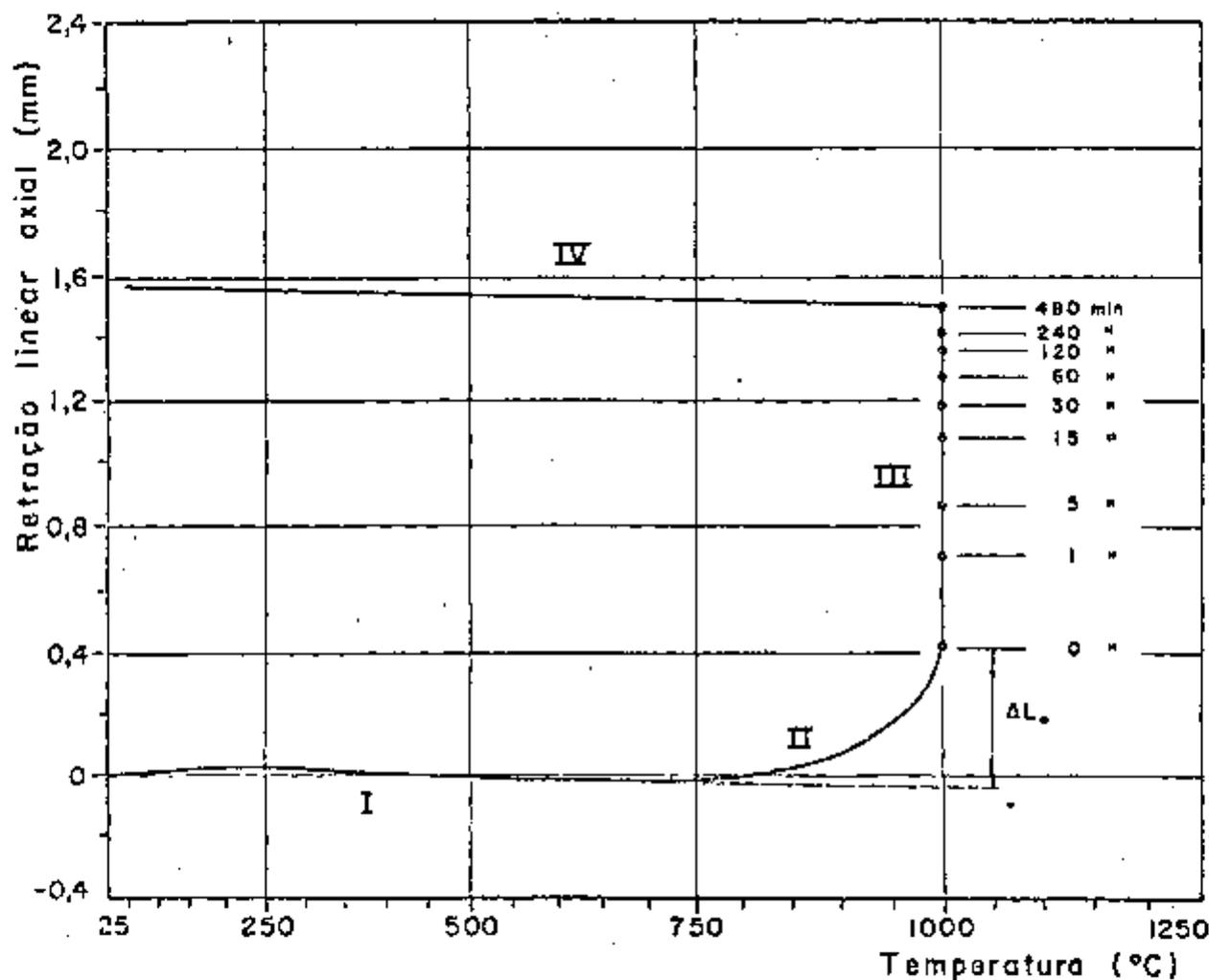


Fig. 16 - Curva de retração linear axial de um corpo de prova, obtida por dilatométrica, para um ensaio típico da segunda série de experiências. Sinterização a 1000 °C por 480 minutos.

acima de 600 °C até a temperatura de ensaio passou a ser aproximadamente de 60 segundos.

A curva de retração linear (ΔL) em função da temperatura (θ), obtida para esse tipo de ensaio com o dilatômetro, tem o aspecto mostrado pela Fig. 16.

Observa-se por essa figura que, mesmo empregando-se a técnica de aquecimento acima descrita, o corpo de prova apresentou na região II, uma retração linear axial relativamente grande e que será importante para a análise e interpretação dos resultados obtidos com corpos de prova sinterizados a temperaturas diferentes. Em vista disso e verificando-se que cerca de 50% da retração axial registrada, nessa região II, ocorre a uma temperatura muito próxima daquela do ensaio, considerou-se que a retração não isotérmica (ΔL_0) deveria ser computada para efeito de cálculo da cinética do processo. Isto foi feito adicionando-se o ΔL_0 à retração observada durante o patamar isotérmico (região III) e admitindo-se que essa retração não isotérmica ocorreria num intervalo de tempo muito curto, após o corpo de prova ter atingido a temperatura de sinterização. Neste trabalho considera-se que essa hipótese é razoável, pois, o intervalo de tempo em regime transiente é de aproximadamente de 60 segundos e verificou-se, através das experiências, que o comportamento do corpo de prova durante esse período é muito próximo do mostrado pelas curvas da Fig. 17.

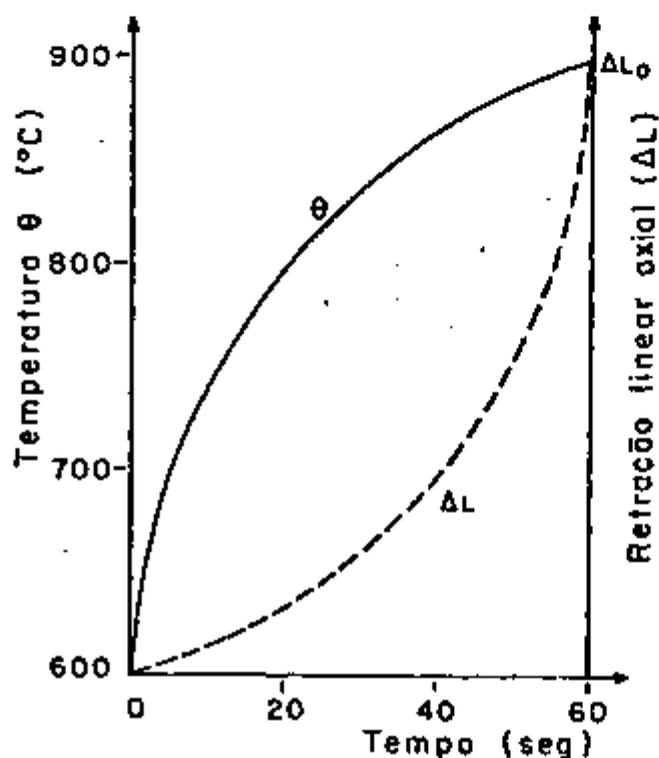


Fig. 17 - Comportamento do corpo de prova durante o período de aquecimento de 600 °C até a temperatura de sinterização.

Nessa etapa do trabalho foram realizadas experiências nas temperaturas de 850, 900 e 1.000 °C- Os resultados encontrados nesses ensaios são apresentados nas tabelas IX e X.

Através desses resultados pode-se dizer, além dos fatos já descritos anteriormente, que o U_3O_8 de DUA mostra, para tempos longos de sinterização, uma tendência a superar o U_3O_8 de ATCU no que diz respeito tanto a massa específica final como no índice de sinterização e retrações volumétrica e linear. A figura 18 mostra o caso dos corpos de prova sinterizados a 1.000 °C.

Nota-se também que, como na primeira fase dos trabalhos, o índice n permanece bastante próximo do número 3 para valores de retração linear (R_1) até aproximadamente 8,0%.

Nas tabelas XI, XII, XIII e XIV tem-se os valores da retração linear em função do tempo, obtidos através das curvas de sinterização, para as temperaturas de 850, 900 e 1.000 °C. Cada determinação representa um corpo de prova e a retração linear percentual (R_1) é dada por:

$$R_1 = \frac{\Delta L_c}{L_v} \cdot 100$$

onde:

$$\Delta L_c = \Delta L_i + \Delta L_o$$

ΔL_c = valor da retração linear axial corrigida, num instante t

ΔL_o = valor da retração linear do corpo de prova, em mm, durante o aquecimento e medido no gráfico da chapa fotográfica.

ΔL_i = valor da retração linear do corpo de prova registrada na chapa fotográfica durante o patamar isotérmico, num instante t qualquer.

L_v = altura do corpo de prova "a verde" multiplicada por 50.

Tomando-se, nas tabelas XI, XII, XIII e XIV, os valores médios de R_1 em função do tempo, é possível traçar as curvas que representam o compor

TABELA - IX

Características dos corpos de prova de U_3O_8 de DUA
sinterizados no dilatômetro (2ª série)

θ (°C)	t (min)	h_s (mm)	ϕ_s (mm)	m (g)	d_s (g/cm ³)	I_s	R_1 (%)	R_V (%)	n
850	300	10,92	3,88	0,731	5,66	0,254	6,4	17,0	2,66
850	300	11,08	3,84	0,722	5,63	0,268	6,7	21,1	3,15
850	300	11,18	3,81	0,710	5,58	0,272	6,4	19,6	2,86
900	30	11,02	3,86	0,735	5,70	0,265	5,9	17,4	2,95
900	60	11,12	3,82	0,756	5,92	0,306	7,0	19,2	2,74
900	60	11,18	3,86	0,776	5,93	0,293	6,2	17,6	2,84
900	300	10,96	3,76	0,731	6,01	0,371	8,3	23,7	2,89
900	300	10,68	3,74	0,712	6,07	0,365	8,4	24,2	2,88
900	300	10,46	3,68	0,709	6,37	0,460	10,4	27,8	2,67
1000	30	10,78	3,71	0,729	6,26	0,429	9,9	27,1	2,74
1000	60	10,76	3,69	0,716	6,22	0,427	10,3	27,4	2,66
1000	120	10,66	3,62	0,728	6,64	0,534	11,6	31,1	2,68
1000	240	10,44	3,60	0,714	6,78	0,571	12,3	32,4	2,63
1000	480	10,40	3,59	0,722	6,86	0,586	12,6	33,0	2,62
1000	480	10,32	3,59	0,715	6,84	0,582	12,5	32,9	2,63
1000	960	10,32	3,56	0,714	6,95	0,615	13,3	34,6	2,60
1000	960	10,58	3,57	0,711	6,71	0,559	12,6	32,4	2,57
1000	1440	10,26	3,56	0,711	6,96	0,620	13,2	35,2	2,67
1000	1920	10,20	3,53	0,713	7,14	0,663	13,6	35,9	2,64
1000	1920	9,98	3,53	0,708	7,25	0,685	13,2	35,7	2,70

TABELA - X

Características dos corpos de prova de U_3O_8 de ATCU
sinterizados no dilatômetro (2ª série)

θ (°C)	t (min)	h_s (mm)	ϕ_s (mm)	m (g)	d_s (g/cm ³)	I_s	R_l (%)	R_v (%)	n l
1000	60	10,12	3,53	0,681	6,88	0,564	10,8	29,1	2,69
1000	240	10,08	3,50	0,687	7,08	0,619	11,7	31,1	2,66
1000	480	10,04	3,50	0,686	7,10	0,623	11,6	31,0	2,67
1000	600	10,02	3,50	0,687	7,12	0,632	12,3	31,5	2,56
1000	600	9,90	3,50	0,687	7,14	0,636	12,4	32,2	2,60
1000	960	10,04	3,49	0,687	7,15	0,638	11,9	31,6	2,65
1000	1500	9,90	3,48	0,688	7,30	0,676	12,2	32,2	2,64
1000	1920	10,02	3,48	0,684	7,18	0,647	11,8	31,9	2,70
1000	1920	9,94	3,49	0,688	7,23	0,655	11,9	31,6	2,65

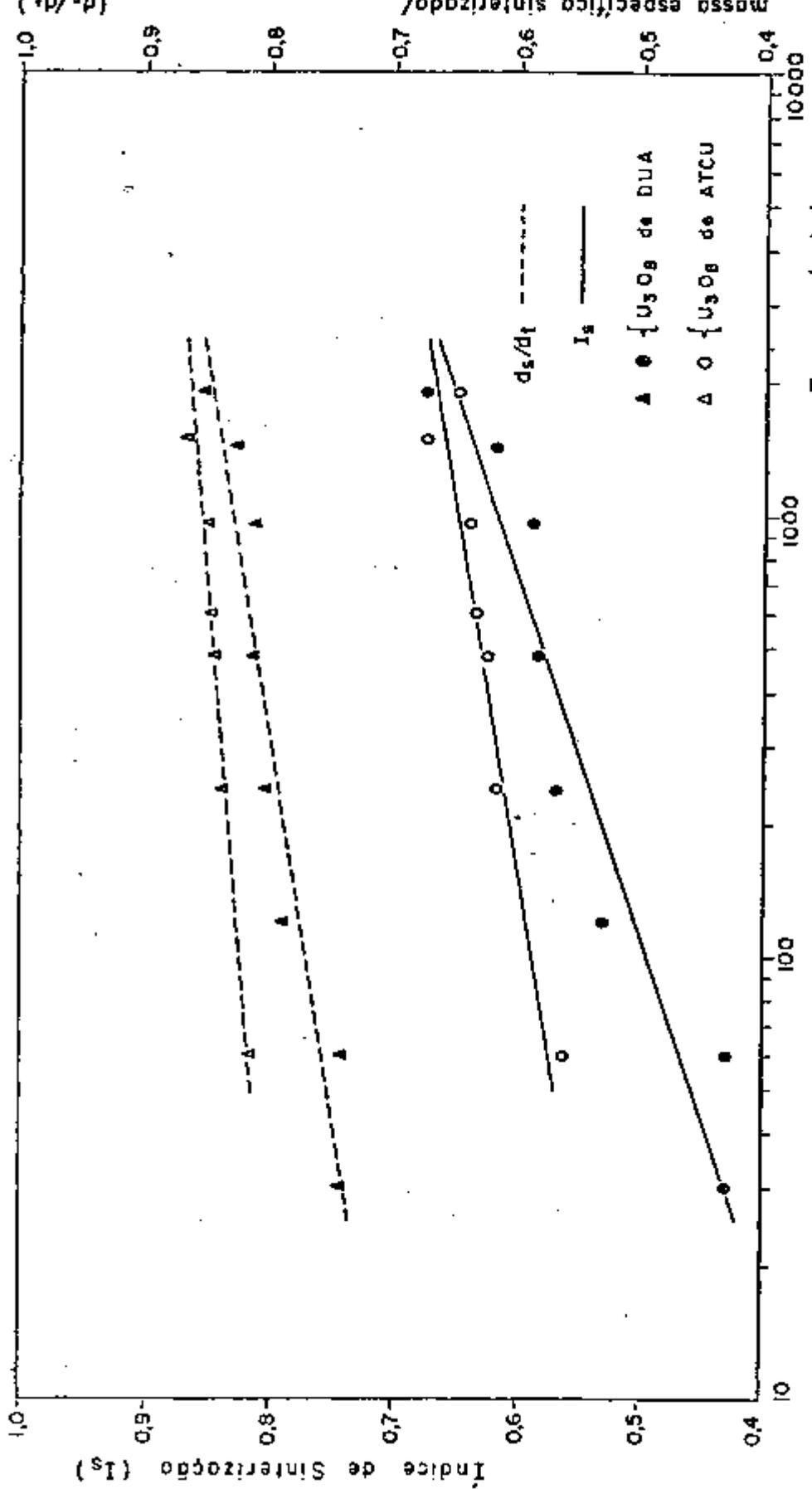


Fig. 18 - Curvas de variação da massa específica sinterizada/massa específica teórica e índice de sinterização com o tempo, para U_3O_8 e U_3O_8 de ATCU sinterizados a 1000 °C.

TABELA - XI

U_3O_8 de DUA - Retração linear em função do tempo para sinterização a 850 °C

tempo de sinterização (min)	ensaio 1		ensaio 2		ensaio 3		média
	ΔL_c (mm)	R_l (%)	ΔL_c (mm)	R_l (%)	ΔL_c (mm)	R_l (%)	R_l (%)
0	3,0	0,514	4,0	0,673	2,0	0,335	0,507
1	6,0	1,03	9,0	1,52	6,0	1,01	1,19
5	10,5	1,80	16,0	2,69	11,5	1,93	2,14
10	13,0	2,23	18,0	3,03	15,0	2,51	2,59
20	17,5	3,00	22,0	3,70	21,0	3,52	3,41
30	21,0	3,60	25,0	4,21	23,0	3,85	3,89
60	26,5	4,54	28,5	4,80	27,0	4,52	4,62
120	31,0	5,31	33,0	5,56	31,0	5,19	5,35
180	34,5	5,92	36,5	6,14	33,5	5,61	5,89
240	36,0	6,17	38,0	6,40	35,0	5,86	6,14
300	37,0	6,35	39,0	6,57	36,0	6,03	6,32
L_v (mm)	583		594		597		

TABELA - XII

U_{308} de DUA - Retração linear axial em função do tempo
para sinterização a 900 °C

tempo de sinterização (min)	ensaio 1		ensaio 2		ensaio 3		ensaio 4		ensaio 5		R méd
	ΔL_c (mm)	R_l (%)									
0	8,5	1,45	6,5	1,09	10,5	1,76	4	0,686	13,0	2,23	1
1											3
5	23,0	3,93	20,0	3,36	23,5	3,93	12	2,06	24,0	4,11	4
10	27,0	4,62	24,0	4,03	28,5	4,77	20	3,43	33,0	5,65	5
15	29,5	5,04	26,5	4,45	30,5	5,10	25,5	4,37	37,0	6,34	6
30	34,0	5,81	30,5	5,12	35,0	5,86	28	4,80	40,0	6,85	7
60			36,5	6,13	38,5	6,44	34	5,83	45,0	7,71	8
100					41,5	6,95	39,5	6,78	49,0	8,39	9
200					46,5	7,78	45	7,72	52,0	8,90	10
300					49,5	8,28	49	8,40	57,0	9,76	11
L_v (mm)	585,0		595,5		597,5		583,0		584,0		

TABELA - XIII

U₃O₈ de DUA - Retração linear axial em função do tempo
para sinterização a 1000 °C

tempo de sinterização (min)	ensaio 1		ensaio 2		ensaio 3		ensaio 4		ensaio 5		médio
	ΔL_c (mm)	R _l (%)									
0	26,5	4,45	25,0	4,14	26,0	4,35	17,0	2,81	23,0	3,89	3
1			36,0	5,97			28,5	4,71	33,0	5,58	5
5	46,5	7,82	44,5	7,37	47,0	7,86	39,0	6,44	42,5	7,19	7
10	51,5	8,66	51,5	8,53	51,0	8,53					8
15	54,0	9,08	55,5	9,20			48,0	7,93	50,5	8,54	8
30	59,0	9,92	61,0	10,1	59,0	9,87	54,0	8,92	55,0	9,31	9
60	64,0	10,8	66,0	10,9		10,1	59,0	9,74	60,0	10,1	10
120			71,0	11,8			64,0	10,6	65,0	11,0	11
240	70,5	11,85					58,5	11,3	70,0	11,8	11
480	75,0	12,60					73,0	12,1	74,0	12,5	12
960							76,5	12,6	76,0	12,9	12
L _v (mm)	595,0		603,5		598,0		605,5		591,0		

T A B E L A - XIV

U_3O_8 de ATCU - Retração linear em função do tempo
para sinterização a 1.000 °C

tempo de sinterização (min)	ensaio 1		ensaio 2		ensaio 3		média
	ΔL_c (mm)	R_1 (%)	ΔL_c (mm)	R_1 (%)	ΔL_c (mm)	R_1 (%)	R_1 (%)
0	23,0	4,03	23,0	4,08	27,0	4,78	4,30
1	35,0	6,13	31,0	5,51	36,0	6,37	6,00
5	45,5	7,97	41,5	7,37	46,5	8,23	7,86
10	51,5	9,02	47,0	8,35	51,5	9,12	8,83
20	57,0	9,98	52,5	9,32	56,5	10,0	9,77
40	61,5	10,8	57,5	10,2	61,0	10,8	10,6
90	65,0	11,4	61,0	10,8	65,0	11,5	11,2
180	67,0	11,7	64,0	11,4	67,5	11,9	11,7
300	69,0	12,1	65,5	11,6	68,5	12,1	11,9
600	70,0	12,3	68,0	12,1	70,0	12,4	12,3
L_v (mm)	571,0		563,0		565,0		

tamento cinético dos pós de U_3O_8 , quanto ao processo de sinterização, à diversas temperaturas. Essas curvas, mostradas na Fig. 19, foram traçadas partindo-se dos valores experimentais obtidos e efetuando-se uma análise estatística dos mesmos.

Observou-se, através das curvas, que a variação de R_1 em função do tempo (t) era do tipo:

$$R_1 = B t^m$$

onde B e m são constantes.

Verificou-se também que, para as diversas temperaturas de ensaio, algumas curvas apresentaram dois trechos distintos com coeficientes diferentes, ou seja, dois valores do expoente m para uma mesma temperatura.

Os parâmetros obtidos através de ajustagem por curva potencial ($y = u Z^p$), pelo método de regressão linear, foram:

a) $\theta = 850$ °C

- para t variando dentro do intervalo de 1 a 30 minutos

$$u = 1,20$$

$$p = 0,347$$

$$r^2 = 0,998$$

onde r^2 é o coeficiente de determinação

$$y_0 = 1,20 Z^{0,347}$$

Portanto, tem-se:

$$R_1 = 1,20 t^{0,347} \quad (4.1)$$

- para t variando dentro do intervalo de 60 a 300 minutos:

$$u = 2,06$$

$$p = 0,199$$

$$y = 2,06 Z^{0,199}$$

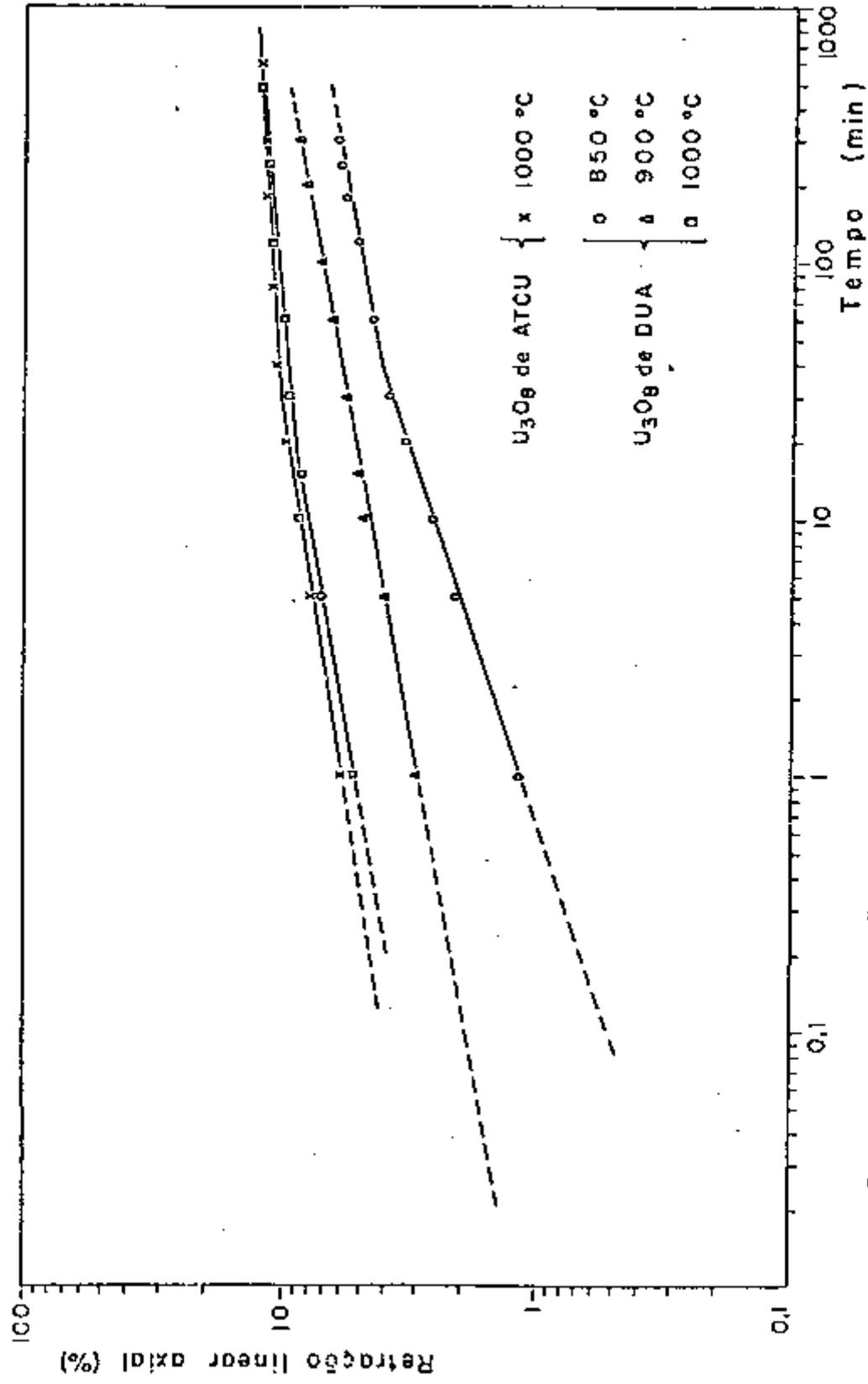


Fig. 19 - Retração linear axial em função do tempo de sinterização para corpos de prova de U_3O_8 de DUA e U_3O_8 de ATCU.

$$r^2 = 0,991$$

$$\text{ou seja: } R_1 = 2,06 t^{0,199} \quad (4.2)$$

Para determinar o ponto comum às duas curvas basta resolver o sistema constituído pelas equações (4.1) e (4.2).

Obteve-se, para este caso:

$$t = 39,3 \text{ min.} \quad \text{e} \quad R_1 = 4,27\%$$

Supondo-se que a lei expressa pela equação (4.1) seja válida, também, dentro do intervalo de tempo compreendido entre 0 e 1 minuto e aplicando para $R_{10} = 0,507$ (tabela XI) tem-se: $0,507 = 1,20 t^{0,347}$ de onde se obtém $t = 0,0835 \text{ min}$ ou $t = 5,0 \text{ s}$.

$$b) \theta = 900 \text{ }^\circ\text{C}$$

- para t variando dentro do intervalo de 1 a 300 minutos:

$$u = 3,07$$

$$p = 0,192 \quad y = 3,068 z^{0,192}$$

$$r^2 = 0,997$$

$$\text{portanto: } R_1 = 3,07 t^{0,192} \quad (4.3)$$

Admitindo-se válida a equação (4.3) dentro do intervalo zero a 1 minuto, obtém-se, para $R_{10} = 1,44\%$ (tabela XII), $t = 0,0194 \text{ minutos}$.

$$c) \theta = 1.000 \text{ }^\circ\text{C}$$

- para t variando dentro do intervalo de 1 a 15 minutos:

$$u = 5,45$$

$$p = 0,183 \quad y = 5,45 z^{0,183}$$

$$r^2 = 0,987$$

$$\text{ou seja: } R_1 = 5,45 t^{0,183} \quad (4.4)$$

- para t variando dentro do intervalo de 30 a 960 minutos:

$$u = 7,11$$

$$p = 0,0904 \quad y = 7,11 z^{0,0904}$$

$$r^2 = 0,994$$

$$\text{portanto: } R_1 = 7,11 t^{0,0904} \quad (4.5)$$

Resolvendo-se de (4.4) e (4.5) o sistema obtêm-se, para o ponto comum às duas curvas:

$$t = 17,17 \text{ min.} \quad e \quad R_1 = 9,22\%$$

E da equação (4.4) obtêm-se, para $R_{10} = 3,92$ (tabela XIII)

$$t = 0,165 \text{ minutos, ou seja, } t = 10 \text{ s.}$$

d) $\theta_1 = 1.000 \text{ } \rho\text{C} \sim U_{30} \text{ de ATCU}$

- para t variando dentro do intervalo de 1 a 20 minutos:

$$u = 6,02$$

$$p = 0,164 \quad y = 6,02 z^{0,164}$$

$$r^2 = 0,999$$

$$\text{logo: } R_1 = 6,02 t^{0,164} \quad (4.6)$$

- para t variando dentro do intervalo de 40 a 600 minutos:

$$u = 8,73$$

$$p = 0,0545 \quad y = 8,73 z^{0,0545}$$

$$r^2 = 0,985$$

$$\text{portanto: } R_1 = 8,73 t^{0,0545} \quad (4.7)$$

Para o mesmo valor de R_1 nas equações (4.6) e (4.7), obtêm-se as coordenadas do ponto comum às duas curvas:

$$t = 29,9 \text{ min.} \quad e \quad R_1 = 10,5\%$$

E da equação (4.6) tem-se, para $R_{10} = 4,30$ (tabela XIV),

$$t = 0,129 \text{ min, ou seja, } t = 8,0 \text{ s.}$$

Sabendo-se que a velocidade de retração é dada por:

$$v_s = \frac{d(R_1)}{d_t} = m B t^{m-1}$$

e utilizando-se das equações (4.2), (4.3) e (4.4), obtêm-se os valores de velocidade (v_s) em função da temperatura de sinterização mostrados na tabela XV, para o caso do U_3O_8 de DUA.

T A B E L A - X V

Valores de velocidade de retração (Z/min) em função da temperatura de sinterização, para três valores diferentes de retração linear axial.

$10^4/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	8,905	8,525	7,855
$\theta \text{ (}^\circ\text{C)}$ $R_1 \text{ (\%)}$	850	900	1.000
5,45	0,00814	0,0518	0,998
6,00	0,00553	0,0346	0,649
6,41	0,00425	0,0262	0,484

Transportando-se os valores dessa tabela para um gráfico com eixos

denadas $\log V_s \cdot x 10^4/T$, obtêm-se as curvas mostradas na Fig. 20.

4.3 - Metalografia

Após o ensaio de dilatométrica os corpos de prova foram cortados numa secção transversal e embutidos para posterior polimento e observação metalográfica. As figuras 21, 22 e 23 (a) e (b) são micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e ótica e mostram as microestruturas típicas de corpos de prova sinterizados aos estágios I, II e III respectivamente. Nas figuras 21 (a) e (b) pode-se observar o pescoço formado entre as partículas de pó (estágio I) típico de corpos de prova, com frações volumétricas de poros próximos de 30%, o que corresponde a uma retração linear axial de aproximadamente 6%. As figuras 22 (a) e (b) mostram, para corpos de prova sinterizados a aproximadamente $0,85 d_t$ e que apresentaram cerca de 12% de retração linear axial, o estágio II do processo (poros interconectados). Nas figuras 23 (a) e (b) têm-se corpos de prova sinterizados a cerca de $0,90 d_t$ ($R_1 \approx 16\%$), com algumas regiões no estágio final do processo (poros esféricos e isolados). Verificou-se quanto à microestrutura que, sob condições idênticas de sinterização, o U_3O_8 de ATCU apresentava maior tamanho de grão em relação ao U_3O_8 de DUA e com quase toda a porosidade distribuída no interior dos grãos; enquanto que no U_3O_8 de DUA os poros aparecem ao longo dos contornos de grão, conforme pode-se observar pelas Figs. 23 (a) e (b).

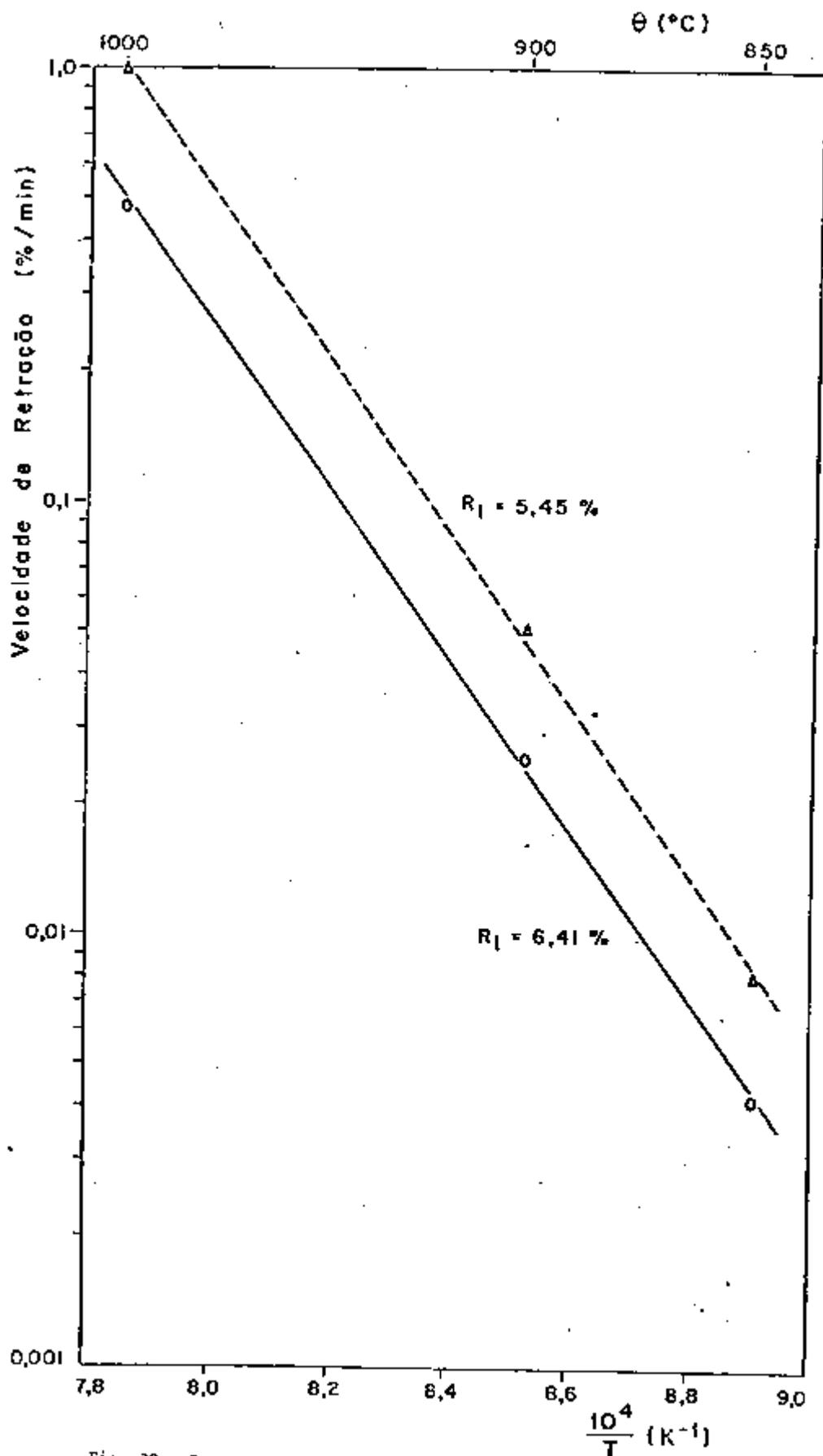


Fig. 20 - Curvas de velocidade de retração (V_s) em função do inverso da temperatura absoluta ($10^4/T$).

Fig. 21 - Micrografia eletrônica de varredura de secção transversal de um corpo de prova de:

(a) - U_3O_8 de ATCU sinterizado a 800 °C por 600 min com

$$d_s = 0,66 d_t \quad e \quad R_1 = 4,4\%$$

Cobertura: ouro

Aumento: 18.900 X

(b) - U_3O_8 de DUA sinterizado a 900 °C por 60 min com

$$d_s = 0,70 d_t \quad e \quad R_1 = 6,2\%$$

Cobertura: ouro

Aumento: 24.000 X

Observe-se, nos campos focalizados, o pescoço formado no ponto de contacto entre duas partículas.

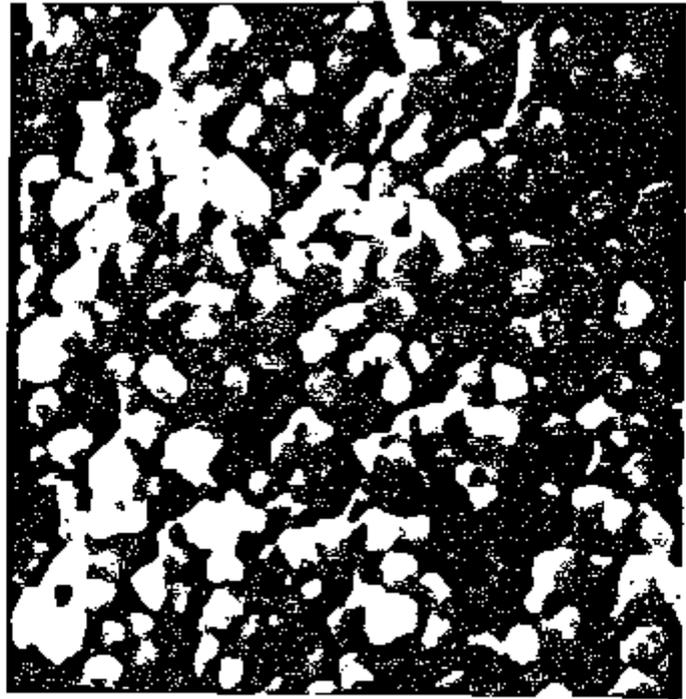


Fig. 21(a)

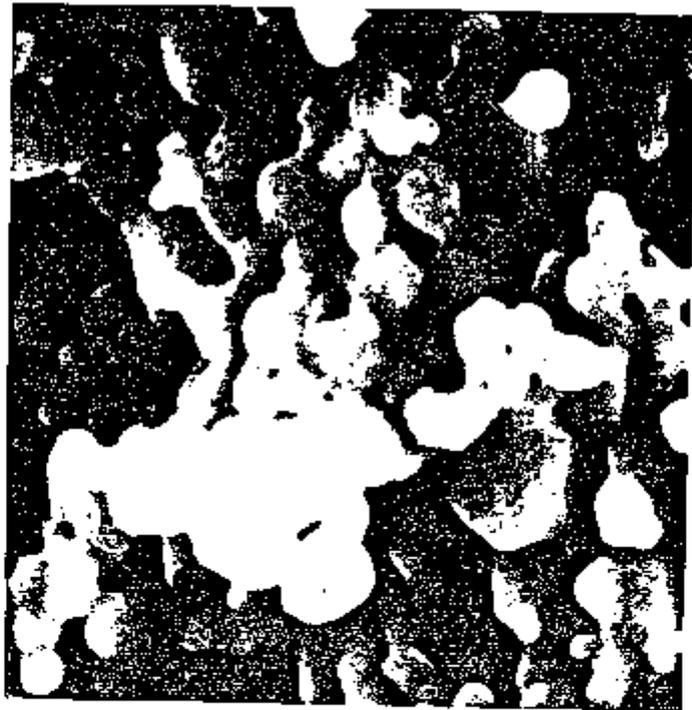


Fig. 21(b)

Fig. 22 - Micrografia ótica de secção transversal de um corpo de prova de:

(a) U_3O_8 de ATCU, sinterizado a 1000 °C por 8 horas com

$$d_s = 0,84 d_t \quad e \quad R_1 = 11,6\%$$

Sem ataque

Aumento: 190X

(b) U_3O_8 de DUA, sinterizado a 1000 °C por 8 horas com

$$d_s = 0,01 d_t \quad e \quad R_1 = 12,6\%$$

Sem ataque

Aumento: 875 X

Pode-se observar a distribuição e morfologia da porosidade típicas do segundo estágio do processo.

Fig. 23 - Micrografia ótica de secção transversal de corpo de prova de:

(a) U_3O_8 de ATCU, sinterizado a 1050 °C por 60 minutos, com

$$d_s = 0,90 d_t \quad e \quad R_1 = 16,1\%$$

Ataque: HNO_3/H_2SO_4 (1 : 10)

Aumento: 1.200 X

Nota-se que quase toda a porosidade encontra-se no interior dos grãos.

(b) U_3O_8 de DUA, sinterizado a 1050 °C por 1920 minutos, com

$$d_s = 0,92 d_t \quad e \quad R_1 = 16,1\%$$

Ataque: HNO_3/H_2SO_4 (1 : 10)

Aumento: 960 X

Observa-se que os poros se apresentam distribuídos ao longo dos contornos de grão.

Para $\frac{h_s}{h_v} = w$ tem-se:

$$n = \frac{1 - w^3}{1 - w}$$

sabendo-se que:

$$1 - w^3 = (1 - w) (1 + w + w^2)$$

portanto:

$$n = \frac{(1 - w) (1 + w + w^2)}{(1 - w)}$$

para $w \neq 1$ tem-se:

$$n = 1 + w + w^2$$

ou seja:

$$n = 1 + \frac{h_s}{h_v} + \left(\frac{h_s}{h_v}\right)^2$$

Para valores de retração linear (R_1) até cerca de 8% tem-se que:

$$\frac{h_s}{h_v} = 1$$

Portanto: $n = 3$

Anexo II

Relações entre a retração linear percentual (R_1) de um corpo de prova e o tempo, durante o primeiro estágio (I) de sinterização, para os diversos mecanismos do processo.

a) Para o mecanismo de difusão superficial a partir da superfície, tem-se:

$$\dot{x}_1 = 2 D_s \delta_s F K_1^3 \quad (2.9)$$

substituindo-se K_1 (equação 5.1)

$$\frac{dx}{dt} = 2 D_s \delta_s F \left(\frac{2a}{x^2} \right)^3$$

ou seja: $\frac{x^6}{8a^3} dx = (2 D_s \delta_s F) dt$

integrando-se tem:

$$\frac{x^7}{a^3} = (16 D_s \delta_s F) t$$

admitindo se que $R_1 = (x/2a)^2$

tem-se que:

$$\frac{x^7}{a^3} = 128 a^4 (R_1)^{7/2}$$

de onde se tem que:

$$R_1 = \left(\frac{D_s \delta_s F}{8 a^4} \right)^{2/7} t^{2/7}$$

b) Para o mecanismo nº 2 da Tabela I tem-se:

$$\dot{x}_2 = 2 D_v F K_1^2 \quad (2.10)$$

Efetuada a substituição de K_1 e integrando se obtêm-se:

$$\frac{x^5}{a^2} = 8 D_v F t$$

e, analogamente ao caso anterior, tem-se:

$$R_1 = \left(\frac{D_v F}{4} \right)^{2/5} t^{2/5}$$

c), para o mecanismo de condensação-evaporação tem-se:

$$\dot{x}_3 = P_v F \left(\frac{\Omega}{2 \pi d_t k T} \right)^{1/2} K_1 \quad (2.11)$$

através de procedimento análogo aos casos anteriores obtêm-se:

$$R_1 = \left(\frac{P_v F}{4 a^2} \right)^{2/3} \left(\frac{\Omega}{2 \pi d_t k T} \right)^{1/3} t^{2/3}$$

d) Para o mecanismo de difusão de matéria pelo contorno a partir do próprio contorno tem-se:

$$\dot{x}_4 = \frac{4 D_c \delta_c F}{x} K_2^2 \quad (2.12)$$

de onde obtêm-se, analogamente aos casos anteriores, que:

$$R_1 = (D_B \delta_B F / 4 a^4)^{1/3} t^{1/3}$$

e) Para o mecanismo nº 5 da tabela I tem-se:

$$\dot{x}_5 = 4 D_v F K_2^2 \quad (2.13)$$

e

$$R_1 = (D_v F / 2 a^3)^{2/5} t^{2/5}$$

REFERÊNCIAS

- 1- MANDIL, I.H. e SCOTT, R.G., em "Uranium Dioxide and its Applications to Nuclear Power Reactors", Uranium Dioxide - Properties and Nuclear Applications, Ed. por J. Belle, Naval Reactor, Division of Reactor Development, USAEC, p. 1 - 31, 1961.
- 2- ERDA report: 1976 uranium activities examined; NUCLEAR NEWS, American Nuclear Society, v. 20, nº 10, p. 67, 1977.
- 3- STEPHENSON, R., em "Introduction to Nuclear Engineering", 2ª Edição, p. 85 - 86, McGraw - Hill Book Company, Inc., 1958.
- 4- SAUTERON, J.P., em "Les Combustibles Nucléaires", Hermann - 115, Boulevard Saint Germain - Paris, p. 65 - 74, 1965.
- 5- HOLDEN, R.H., "Ceramic Fuel Elements", ASM - USAEC Monograph, Gordon and Breach, p. 13 e 63, 1966.
- 6- SOUZA SANTOS, T.D., em "Combustíveis Cerâmicos e Grafita", editado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, série Engenharia Nuclear, p. 7 - 11, 1961.
- 7- NISHIOKA, I., "Da Caracterização de pós de UO_2 para sinterização", dissertação de mestrado apresentada à EPUSP, 1970.
- 8- CINTRA, S.H.L., GENTILE, E.F., NISHIOKA, I., ABRÃO, M.A.S. e AMBROZIO, F. F.F., em "Análise de Variáveis de Processo de Fabricação de Placas com Núcleo de Dispersões $Al-U_3O_8$ ", Metalurgia - Rev. Ass. Bras. Met., v. 26, nº 146, p. 31 - 44, 1970.
- 9- GOEDDEL, W.V. e BOKROS, J.C., "The HTR Coated Particle Fuel", p. 102 - 104, High Temperature Nuclear Fuels, Holden Ed., Metallurgical Society Conferences, v. 42, Gordon and Breach, 1968.
- 10- SOUZA SANTOS, T.D., HAYDT, H.M., GENTILE, E.F., AMBROZIO, F.F.F., QUADROS, N.F. e FOGAÇA, N.F.F., em "Fabricação de Elementos Combustíveis com Pastilhas de U_3O_8 ", Metalurgia - Rev. Ass. Bras. Met., v. 31, nº 217, p. 793 - 800, 1975.
- 11- KUCZYNSKI, G.C., "Theory of Solid State Sintering", Metallurgy, Ed. por W. Leszynski, Interscience Publishers/New York - London, p. 11, 1961.
- 12- THÜMLER, F. e THOMAS, W., em "The Sintering Process", Metallurgical Reviews, nº 115, p. 69, 1967.
- 13- EADIE, R.L., WILKINSON, D.S. e WEATHERLEY, G.C., em "The Rate of Shrinkage During the Initial Stage of Sintering", Acta Met., v. 22, p. 1185, 1974.
- 14- COBLE, R.L., "Sintering Crystalline Solids - I, Intermediate and Final Stage Diffusion Models" - Journal of Applied Physics, vol. 32, nº 5, p. 787, 1961.
- 15- BEERE, W. "The Second Stage sintering Kinetics of Powder Compacts", Acta Met., vol. 23, p. 139, 1975.

- 16- ASHEY, M.F., "A First Report on Sintering Diagrams", *Acta Met.*, v. 22, p. 275, 1974.
- 17- KUCZYNSKI, G.C. - "Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles", *Metals Transactions AIME*, p. 169, 1949.
- 18- HERRING, G. - "Surface Tension as Motivation for Sintering" - *The Physics of Powder Metallurgy* (Ed. por W. Kingston), Mc-Craw-Hill Book Company, New York, p. 143, 1951.
- 19- COBLE, R.L., em "Initial Sintering of Alumina and Hematite" *Journal of the American Ceramic Society*, v. 41, nº 2, p. 55 - 62, 1958.
- 20- FRENKEL, J. - "Viscous Flow of Crystalline Bodies under the action of surface tension", *J. Physics (URSS)*, v. 9, p. 385, 1945.
- 21- WHITE, J. - "Basic Phenomena in Sintering", *Science of Ceramics*, Ed. por G.H. Stewart, vol. 1, cap. 1, p. 1 - 19, London 1962.
- 22- KINGERY, W.D., e BERG, M. "Study of the Initial Stage of Sintering Solids by viscous flow, evaporation-condensation and self-diffusion", *Journal of Applied Physics*, vol. 26, nº 10, p. 1205, 1955.
- 23- NABARRO, F.R.N., "Report of a Conference on the Strength of Solids", *The Physical Society*, London, p. 75, 1948 (in ref. 17)
- 24- HERRING, G. - "Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid" - *J. Ap. Physics*, vol. 21, p. 437, 1950.
- 25- PINES, B. Ya.; *Uspekhi Fiz. Nauk*, 1954, 52, 501; (translation, AEC-TR 5563, 2/15, 1963). (in ref. 12).
- 26- ALEXANDER, B.H., BALLUFFI, R.W., "The mechanism of sintering of copper", *Acta Met.*, v. 5, p. 666, 1957.
- 27- LENEL, F.V., "Sintering and Plastic Deformation", *Fundamental Phenomena in the Material Sciences* (ed. por L.J. Bonis e H.H. Hausner), v. 1, p.3; New York (Plenum Press), 1964.
- 28- WILSON, T.L. e SHEMMON, P.G., "The Role of Interfacial Diffusion in the Sintering of Copper", *Trans. AIME*, v. 236, p. 48, 1966.
- 29- JOHNSON, D.L., "New Method to Obtaining Volume, Grain - Boundary, and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data", *J. Applied Physics*, v. 40, p. 192, 1969.
- 30- HAUSNER, H.M. e DEDRICK, J.K., "Electrical Properties as Indicators of the Degree of Sintering" - *The Physics of Powder Metallurgy* (Ed. por W. E. Kingston), p. 320, 1951.
- 31- HAYDT, H.M.; CAPOCCHI, J.D.T.; NISHIOKA, I., BUENO, R.P.A., GENTILE, E. F., CINTRA, S.H.L. e SOUZA SANTOS, T.D. - "Sintering of Uranium Dioxide: Influence of the Characteristics of the Powders"; *Interamerican Approach for the Seventies Materials Technology - I*, 2nd Interamerican Conference on Materials Technology Cidade do México, p. 203- 212, 1970

- 32- GALVÃO, C.R., GENTILE, E.F., SOUZA SANTOS, T.D. e HAYDT, H.M. - "Contribuição ao estudo da compactabilidade de pós de UO_2 ", Metalurgia - Rev. Ass. Bras. Metais, v. 32, p. 589 - 596, 1976.
- 33- Norma interna CMN-IEA, M11 - "Método de análise granulométrica de pós para peneiramento", ou ASTM - B214 - 66, "Standard method of test for sieve analysis of granular metal powder".
- 34- BRUNAUER, S., EMMET, P.H. e TELLER, E. - "Adsorption of Gases in Multi-molecular Layers". The Journal of American Chemical Society, p. 311 - 312, v. 60, 1950 (in ref. 7).
- 35- Norma interna CMN-IEA, M2 - "Método de determinação de densidade aparente solta de pós", ou ASTM-B329-70, "Standard method of test for apparent density of refractory metals and compounds by the scott volumeter".
- 36- Norma interna CMN-IEA, M3 - "Método de determinação de densidades aparente batida e limite de pós", ou ASTM-B537-70, "Standard method of test for tap density of refractory metals and compounds by tap-pak volumeter".
- 37- Idem ref. 7, p. 47 - 50.
- 38- Norma interna CMN-IEA, M5 - "Método de determinação de área de superfície específica de pós por adsorção em nitrogênio (BET modificado)".
- 39- Norma interna CMN-IEA, M6 - "Método de determinação do diâmetro médio das partículas de pós pelo "Fisher sub-sieve sizer".
- 40- JOHNSON, D.L., "Interpretation of sintering kinetics data", Sintering and Related Phenomena (Ed. por G.C. Kuczynski), Materials Science Research, v. 6, Plenum press, 1973.
- 41- COSTA NETO, P.L.O., "Estatística", publicado pela Editora Edgard Blücher Ltda, cap. 5, p. 84 - 129, 1977.
- 42- COBLE, R.L., em "Diffusion Sintering in the Solid State", Conferência sobre "Kinetics of High - Temperature Processes", ed. W.D. Kingery, p. 147 a 163, 1959.
- 43- AITKEN, E.A., em "Initial Sintering Kinetics of Beryllium Oxide", J. American Ceramic Society, v. 43, nº 12, p. 627, 1960.
- 44- ROCKLAND, J.G.R., em "The Determination of the Mechanism of Sintering", Acta Met., v. 15, p. 227, 1967.